ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 MARS 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution des versants en climat tropical humide.* Note de MM. **Emmanuel de Martonne** et **Pierre Birot.**

Dans les conditions du modelé d'érosion normal, toute la topographie résulte du développement des vallées, dont la forme est déterminée, 1° par la courbe du profil des thalwegs; 2° par la pente moyenne et la courbure des versants; d'où les difficultés qu'on éprouve à dégager une loi de leur évolution.

L'un de nous a abordé le problème pour les régions de climat tropical humide, en se fondant sur ses observations dans la zone des Serras littorales du Brésil tropical atlantique [1]. L'autre l'a abordé par le raisonnement, et les conclusions de l'analyse mathématique qu'il a pu conduire se sont trouvées si bien d'accord avec la loi dégagée de l'étude des faits sur le terrain qu'on peut croire fixé un point essentiel de la morphologie terrestre.

Rappelons que les vallées des Serras du Brésil oriental sont remarquables par la largeur de leur section, malgré les fortes pentes de leurs versants, de plus en plus raides vers le haut, tandis que les parties moyennes ont un épais manteau de débris fins. Ces faits ont été attribués à la prépondérance de la décomposition chimique, entraînant l'amenuisement des débris, leur glissement insensible et leur forte perte de substance évacuée en solution colloïdale. Ces versants peuvent reculer parallèlement à eux-mêmes.

Dans de pareilles conditions, le problème de l'évolution du versant est simplifié, le nombre des variables à considérer étant moindre que dans les régions tempérées froides. Dans celle-ci en effet l'épaisseur des débris est généralement faible, leur diamètre moyen très inégal, les oscillations de température notables influent sur la vitesse de désintégration de la roche; alors que, dans les régions tropicales, la température toujours élevée, et pénétrant jusqu'à plusieurs dizaines de mètres, on peut négliger les variations de vitesse de la décomposition.

En définitive, le seul facteur de variations de la vitesse de glissement des débris, en climat tropical humide, est la pente, qui, sous tous les climats, commande directement le diamètre moyen maximum des débris mobilisables.

En climat tropical humide, le spectre granulométrique donne cependant toujours la prépondérance aux éléments fins et très fins. De nombreuses observations faites par l'un des auteurs [1] en étudiant les tranchées de route et voies ferrées en construction à travers la Serra do Mar du Brésil, en ont donné des exemples, des épaisseurs de 20 à 30^m étant constatées sur des pentes de plus de 25 degrés.

Dans ces conditions, le volume des débris mobilisables augmente moins vite que le diamètre des grains les plus grossiers. Ceci conduit à proposer que l'épaisseur des débris mobilisables varie comme $\sin\alpha$, dont la dérivée $\cos\alpha$ diminue avec α croissant. Conclusion valable, quelle que soit la part prise dans la perte de substance du versant par le ruissellement plus ou moins concentré, le glissement (*creep* des Américains) ou l'évacuation en solution colloïdale.

L'expression de l'accroissement d'épaisseur des débris dans un temps très court peut donc s'écrire $de_t = K \sin\alpha\, dt$, K étant un coefficient dépendant du climat et de la roche.

On peut calculer alors l'équation de la courbe du versant pour un enfon-

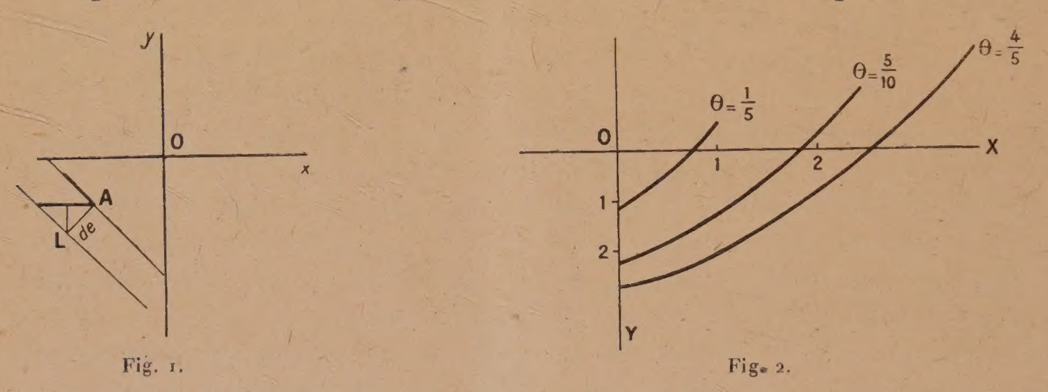


Fig. 1. Fig. 2.

cement vertical donné du thalweg, en considérant le cas où cet enfoncement progresse comme un mouvement uniformément retardé,

$$\partial e_t = K\, dt \sin\alpha.$$

Mais $dx_t = \partial e \sin\alpha$ (*fig.* 1) et $\tan\alpha = \partial y / \partial x$, d'où l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial x}{dt}\left[1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)^2\right] = K. \qquad (1)$$

D'autre part on écrit que le mouvement du thalweg est uniformément retardé

$$y = at^2 + bt, \qquad (2)$$

a étant négatif, b positif.

---

(1) Emmanuel de Martonne, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 926; **208**, 1939, p. 1163; *Annales de Géographie*, **49**, 1940, pp. 1-27 et 106-129.

Le système peut être résolu par la méthode de Cauchy ([2]).

Posons $m = \text{tang}\,\alpha$. La solution générale de l'équation aux dérivées partielles vérifiant (2) est la famille des courbes dont l'équation paramétrique est, après homogénisation des variables,

$$(3)\quad \begin{cases} X = m^2 \dfrac{(m^2+3)[2(m^2+1)\theta + m^3 + b'(m^2+1)]}{(m^2+1)^3}, \\ Y = \dfrac{8m^3(m^2+1)\theta + [m^3 + b'(m^2+1)][m^3(m^2+5) - b'(m^2+1)^2]}{2(m^2+1)^3}. \end{cases}$$

En posant

$$\frac{-at}{K} = \theta, \qquad -\frac{2a}{K^2}x = X, \qquad Y = \frac{2a}{K^2}y, \qquad \frac{b}{K} = b',$$

l'équation de l'enfoncement vertical du thalweg devient

$$Y = 2\theta^2 + 2b'\theta,$$

θ doit rester $< 4/5$ correspondant au moment où l'enfoncement s'annule (pour ce point $m = 0$).

Choisissons le rapport b/K, de façon que la valeur de m_0 soit physiquement admissible. L'équation à l'origine est

$$Km_0^3 + b(m_0^2 + 1) = 0;$$

$m_0 = -2$ correspond à une pente limite vraisemblable, la nature offrant rarement des pentes supérieures. D'où $b' = 8/5$.

En donnant à θ et à m diverses valeurs, on construit par points les courbes de la figure 2 correspondant à trois étapes de l'enfoncement du thalweg $\theta = 1/5$, $\theta = 5/10$ et $\theta = 4/5$, au stade terminal.

On opère de même pour un mouvement uniformément accéléré, la convexité apparaît alors tournée vers le haut.

Ces résultats s'interprètent comme suit :

pour un enfoncement uniformément accéléré, il se forme un versant convexe dont la courbure diminue avec le temps et remonte vers la partie supérieure du versant, alors que l'ensemble de la pente se raidit de plus en plus;

dans le cas d'un enfoncement uniformément retardé, la partie supérieure du versant conserve une pente raide et recule parallèlement à elle-même, sauf l'extrême sommet modelé en pente convexe par *renouvellement de l'exposition*, alors que la courbure concave de la partie inférieure s'accuse de plus en plus.

Le raisonnement et le calcul confirment ainsi la valeur des conclusions tirées de l'observation des formes qui, dans la nature, peuvent être considérées comme

---

([2]) Méthode dont un des auteurs a dû l'indication à son compagnon de captivité, M. Robert Mazet, qu'il est heureux de remercier ici.

représentant divers états de l'évolution du versant, suivant qu'il s'agit de la première jeunesse (enfoncement accéléré) ou d'un commencement de maturité, (enfoncement retardé).

Ce dernier cas est celui de la plupart des vallées de rivières d'une certaine importance, dont l'un des auteurs a marqué l'évolution différente de celle des vallées de la zone tempérée, les versants reculant parallèlement à eux-mêmes, de façon à donner une section à la fois plus large et relativement moins ouverte, se rapprochant de l'U plutôt que du V.

Le cas d'un enfoncement uniformément accéléré peut aider à expliquer la dénudation des monolithes de roches cristallines qualifiés de *pains de sucre* dans les zones de confluence, comme l'a montré l'un de nous.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le bore dans le grain de blé, la farine et le pain.* Note (1) de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein**.

D'après nos dernières recherches sur la phytochimie du bore, ce métalloïde n'est pas uniformément contenu dans la graine; il y présente, au contraire, une répartition spéciale, en rapport, semble-t-il, avec son rôle physiologique : en particulier le germe, qui doit donner naissance à la plantule, est la partie de la graine qui renferme la proportion la plus élevée de bore (2).

Étant donné que cet oligoélément se rencontre chez les animaux comme chez les plantes (3), il est très probable qu'il intervient dans les processus vitaux des uns comme dans ceux des autres, et l'on est autorisé à admettre son importance jusque dans les questions touchant à l'alimentation de l'homme.

Des considérations de cet ordre étaient déjà intervenues dans le choix des graines que nous avons examinées antérieurement (4); elles nous ont conduits à tenter un nouveau pas dans la connaissance du mode de répartition du bore dans les graines en opérant sur des céréales, et, plus précisément, sur le grain du blé.

L'expression de graines, lorsqu'on parle de céréales, ne s'applique pas, comme on sait, à des graines proprement dites, mais à une sorte de fruit dans lequel le péricarpe, accru et desséché, enveloppe complètement la graine et souvent même y adhère au point de se confondre avec elle. Ce dernier cas est justement celui du blé et ce qu'on appelle alors l'enveloppe du grain ou, plus communément, le son, est formé par les couches du péricarpe et du tégument de la graine soudée ensemble. Quant à l'amande, elle comporte deux parties : un albumen amylacé relativement volumineux et, situé latéralement, un petit

---

(1) Séance du 4 mai 1942.

(2) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 41.

(3) Gab. Bertrand et H. Agulhon, *Comptes rendus*, **155**, 1912, p. 248; **156**, 1913, pp. 732 et 2027.

(4) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 221; *Ann. agron.*, **12**, 1942, p, 189-192.

embryon ou germe. La tigelle de ce dernier est entourée comme d'un manteau par un cotylédon dont l'épiderme est appliqué intimement contre l'albumen.

Cette constitution s'oppose à la séparation complète des diverses parties du grain de blé. On peut seulement y parvenir d'une manière approchée, à l'aide d'appareils perfectionnés de mouture.

Lorsqu'on le soumet à l'action du moulin, le grain éclate : l'enveloppe est fragmentée en pellicules à dimensions variables; c'est le son proprement dit, l'albumen est transformé partie en farine fine et légère, provenant de la région centrale, partie en farine grossière et dense, qualifiée de gruau, provenant de sa région périphérique; le germe est détaché, aplati et, selon les appareils, plus ou moins divisé. Par tamisage, on peut alors séparer une farine déjà assez abondante, fine, très blanche, parce que très amylacée, des gruaux de grosseurs diverses, des germes en partie vidés de leur contenu; enfin du son à la face interne duquel adhère une certaine proportion d'amande. Par des écrasements et des tamisages successifs, en augmentant ce qu'on appelle le taux d'extraction, on peut retirer des gruaux et un peu du son de nouvelles quantités de farine qui, ajoutées à la première, augmentent peu à peu le rendement.

Mais, quel que soit le degré de perfectionnement de l'appareil de mouture, on ne parvient pas à séparer les couches qui dépendent du péricarpe de celles qui appartiennent au tégument de la graine ([5]). Il est même déjà difficile d'obtenir le son complètement exempt de restes d'albumen.

Réciproquement, on ne peut moudre l'albumen, qui représente de 80 à 85 % du poids du grain, sans faire entrer dans la farine une certaine proportion de son. Et plus on tend, en poussant le taux d'extraction, à augmenter la quantité de farine, plus le travail mécanique désagrège l'enveloppe du grain et en introduit de fines particules dans le produit principal.

De sorte qu'en définitive, la mouture peut être utilisée de manière à séparer : 1° en limitant le taux d'extraction à 70 % environ, une farine blanche et légère, formée surtout de la portion centrale de l'albumen; 2° en poussant ce taux d'extraction jusqu'à 85 %, une farine représentant à peu près la totalité en poids de l'albumen, mais contenant une petite proportion de son, et 3° du son auquel adhère encore une très faible quantité des cellules périphériques de

---

([5]) Dans le cas du riz, cette séparation est, au contraire, très aisée : on utilise d'ordinaire une contusion modérée pour ouvrir le péricarpe et en expulser la graine. En nous servant du scalpel, nous avons séparé de 160 grains de riz brut ou *paddy*, provenant de Pondichéry : 3g,43 de graines et 0g,88 d'enveloppes dites *balles*, dans lesquelles il y avait :

	Graines.	Balles.
Cendres % de matière sèche	1,60	26,05
Bore par kilogramme de matière sèche (mg)	9,4	9,3

soit, à peu près la même proportion de métalloïde dans l'enveloppe du fruit et dans la graine.

l'albumen, très difficile à séparer complètement. M. Nottin a bien voulu nous préparer des échantillons de ces diverses parties du grain à l'aide du modèle réduit de moulin à cylindres dont il dispose dans son laboratoire et nous remettre, en outre, un échantillon des grains entiers et un échantillon de la fraction de mouture qui passe entre le premier et le second taux d'extraction.

Pour ce qui est du germe, presque entièrement vidé de son contenu cellulaire par l'écrasement et, de ce fait, profondément changé dans sa composition, il n'est pas possible de s'en servir : on risquerait d'avoir des chiffres d'analyse inexacts. Nous avons tourné la difficulté de la manière suivante. Des grains ont été placés dans une cuvette de porcelaine entre deux lits de papier à filtre mouillés. La cuvette a été recouverte d'une plaque de verre et abandonnée sur la table du laboratoire jusqu'au lendemain. Les germes avaient alors absorbé assez d'humidité pour être gonflés et devenus séparables avec des aiguilles à dissection. En y mettant un peu de temps et de patience, nous avons séparé de la sorte 400 germes dont le poids total, après dessiccation à + 100°, était de 0g,380, soit 2,34 du poids sec des grains.

L'analyse de tous ces échantillons a été faite sur des prises d'essais voisines du gramme, sauf en ce qui concerne les germes dont on a pris la totalité; la dessiccation a eu lieu à poids constant par chauffage à + 100° dans une étuve électrique. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Mat. sèches.	Cendres des mat. sèch.	Bore par kilog de mat. fraîche.	Bore par kilog de mat. sèche.
	%	%	mg	mg
Grain entier	87,90	1,83	10,0	11,4
Farine à 71 %	87,20	0,57	7,5	8,6
Farine à 85 %	86,70	0,93	8,8	10,2
Complément de 71 à 85 %	87,75	2,61	12,5	14,2
Son ou issues de 85 à env. 100 %	87,55	6,90	10,1	11,5
Embryon du germe	–	7,24	–	16,4

L'examen de ce tableau montre que la répartition du bore dans le grain de blé qui, soit rappelé en passant, appartient aux Monocotylédones, est étroitement comparable à celle que nous avons rencontrée en étudiant des graines de Dicotylédones : cette fois encore l'enveloppe protectrice de l'embryon et de sa réserve alimentaire renferme une proportion un peu plus élevée de métalloïde que son contenu et, surtout, l'embryon ou germe (avec le petit cotylédon qui l'entoure) est très nettement la partie du grain où se trouve relativement le plus de bore [6].

En outre, quand on étudie les diverses régions de l'albumen, en allant du centre vers l'extérieur, on rencontre une proportion de bore d'autant plus grande que l'on s'approche davantage de la couche périphérique. Ainsi, lors-

---

[6] Rappelons que le cotylédon du blé est de dimension réduite, que la réserve de la jeune plante est surtout contenue dans l'albumen.

qu'il y a seulement 7^{mg},5 de bore par kilogramme de farine fraîche à 71 % de taux d'extraction, formée presque exclusivement aux dépens du cœur de l'albumen, il y en a déjà près de 9^{mg} dans la farine à 85 % qui doit son excès de rendement au remoulage des gruaux, c'est-à-dire des couches les plus voisines de la surface.

On peut calculer, à partir des résultats ci-dessus, les proportions de bore qui entrent dans le pain lorsqu'on le prépare avec des farines de taux d'extraction plus ou moins élevés. En tenant compte du fait que ces farines absorbent durant le pétrissage et retiennent après cuisson d'autant plus d'eau que la mouture a été plus poussée, en comptant que 100^{kg} de farine blanche à 71 % de taux d'extraction, de farine déjà très poussée à 85 % et, enfin, de farine provenant de la conversion totale du grain, fournissent respectivement des quantités voisines de 130, 140 et 150^{kg} de pain, on trouve qu'il doit y avoir dans 1^{kg} de celui-ci :

en partant de farine	à 71 %	environ	5,7 mg de bore
» »	à 85 %	»	6,3 »
» »	totale	»	6,6 »

Il n'y a pas à tenir compte des proportions comparativement négligeables de métalloïde apportées par l'eau, la levure et le sel (⁷).

IMMUNOLOGIE. — *De la production naturelle d'antiferment spécifique chez certains animaux.* Note de M. **Gaston Ramon**.

Dans une série de recherches, poursuivies avec divers collaborateurs au cours des années qui ont précédé la présente guerre, nous avons longuement étudié ce que nous avons dénommé *l'immunité naturellement acquise* à l'égard d'infections variées (¹). Nous avons montré, par exemple, avec E. Lemétayer que, parmi les différentes espèces, les animaux de l'espèce bovine et en général tous les Ruminants sont capables de devenir possesseurs, durant leur vie, d'un degré plus ou moins élevé d'immunité antitétanique, qui se traduit par la présence dans leur sérum de l'antitoxine spécifique en plus ou moins grande abondance (²). Nos investigations à ce sujet nous ont permis de donner l'explication suivante de l'acquisition *naturelle* de l'immunité et de l'antitoxine tétaniques par les Ruminants. Les réservoirs digestifs que possèdent ces animaux, et qui précèdent le véritable estomac, sont le siège de pullulations microbiennes multiples et de fermentations intenses. Certaines substances résultant de ces pullulations, de ces fermentations, et qui sont douées du pouvoir antigénique,

(⁷) Gab. Bertrand et H. Agulhon ont trouvé 2^{mg} environ de bore par kilogramme de sel marin, mais on n'ajoute guère plus de 5 à 10^{g} de ce sel par kilogramme de pain.

(¹) Pour la bibliographie concernant cette question, consulter G. Ramon, *Revue d'Immunologie*, 2, 1936, p. 305; *Vingt années de Recherches immunologiques*, Paris, 1943.

(²) *C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1157; *Revue d'Immunologie*, 2, 1936, p. 216.

peuvent être absorbées au niveau de la panse ou de l'estomac. On est ainsi conduit à admettre que la végétation des germes du tétanos apportés par les aliments, dans le rumen, y entraîne la production de toxine tétanique. Celle-ci est absorbée à doses minimes et répétées. Passant graduellement dans l'organisme de l'animal, à intervalles de temps plus ou moins éloignés, ces doses très faibles de toxine, sans doute quelque peu altérées du fait des autres fermentations dans leur nocivité mais non dans leur pouvoir antigène, sont incapables de provoquer des phénomènes toxiques, mais elles déterminent l'apparition de l'immunité antitétanique. Maintes observations sont venues étayer cette explication du mécanisme de l'immunité antitétanique naturellement acquise chez les Ruminants.

D'un autre côté, nous avons fait connaître tout dernièrement ([3]) que le sérum des chevaux, immunisés et hyperimmunisés au moyen de l'anatoxine tétanique, renferme, en dehors de l'antitoxine, un antiferment capable d'inhiber l'activité d'un ferment d'origine tétanique. C'est qu'en effet le bacille du tétanos semé dans le bouillon de culture y produit, outre sa toxine, une protéase gélatinolytique. Or, lorsque l'on fait agir le formol et la chaleur sur le filtrat du bouillon de culture tétanique, pour transformer la toxine en anatoxine, le ferment gélatinolytique est transformé, lui aussi, et du même coup, en anaferment et, chez le cheval que l'on immunise à l'aide du filtrat anatoxique, c'est cet anaferment qui provoque la formation d'un antiferment pendant que l'ana toxine entraîne le développement de l'antitoxine tétanique.

Ces deux ordres de faits, d'une part la constatation déjà ancienne de la présence chez les Ruminants de l'antitoxine naturellement acquise, d'autre part la mise en évidence récente d'un antiferment chez le cheval soumis à l'immunisation à l'aide de filtrat tétanique modifié par l'action du formol et renfermant à la fois l'anatoxine et l'anaferment, nous ont amené à rechercher si certains Ruminants, les Bovidés et les Ovidés par exemple, ne sont pas susceptibles, à la suite de l'immunisation naturelle, de recéler dans leur sérum, en même temps que l'antitoxine tétanique, l'antiferment possédant la propriété de réagir d'une manière spécifique contre la diastase gélatinolytique du bacille tétanique.

Dans ces nouvelles recherches, nous avons fait usage, pour déceler l'antiferment, de la technique utilisée dans nos essais antérieurs. A une quantité fixe de filtrat tétanique, par exemple $0^{cm^3},5$ représentant deux ou trois doses gélatinolytiques, on ajoute des volumes variables du sérum à examiner : 1^{cm^3}; $0^{cm^3},5$; $0^{cm^3},25$; $0^{cm^3},15$; $0^{cm^3},1$; $0^{cm^3},05$, ... Après une heure de contact à l'étuve à 40°, on verse chacun des mélanges ainsi constitués dans des tubes renfermant 1^{cm^3} de gélatine à 3 %, préalablement stérilisée puis amenée au moment de l'emploi à la température de 40°. On agite pour bien mêler et l'on porte à l'étuve à 45° pendant 4 heures, puis à la chambre froide (+ 2° + 4°) durant 5 ou 6 heures

([3]) G. Ramon, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 562.

au moins. Au bout de ce laps de temps, on remarque que, dans certains tubes, il y a eu gélatinolyse comme dans le tube témoin contenant la toxine tétanique sans sérum, alors que, dans d'autres tubes, la gélatinolyse a été empêchée par l'intervention du sérum de Bovidés. La quantité de sérum qui fait obstacle à la gélatinolyse est variable suivant les animaux. Si certains sérums bovins annihilent l'activité diastasique de la gélatinase sous le volume de $0^{cm^3},1$ et même moins, d'autres n'agissent qu'au tiers ou au demi-centimètre cube, d'autres encore sont sans action à la dose de 1^{cm^3}.

On peut chiffrer le pouvoir antigélatinolytique en adoptant une unité conventionnelle de mesure; l'unité antigélatinolytique étant, par exemple, représentée par la quantité de sérum qui, en utilisant notre technique, inhibe la liquéfaction de la gélatine que doit provoquer en principe une dose gélatinolytique de filtrat tétanique. Ainsi, si $0^{cm^3},1$ d'un sérum déterminé neutralise l'effet de trois doses gélatinolytiques, ce sérum titre 30 unités/cm^3.

Grâce à cette méthode très simple de recherche et de dosage, nous avons pu reconnaître que, si les sérums de jeunes bovidés ne recèlent pas d'antiferment ou seulement des traces à peine dosables, par contre les sérums provenant d'adultes et surtout ceux fournis par des animaux très âgés en contiennent des quantités plus ou moins importantes comprises entre quelques unités et 30 unités, parfois davantage. De même parmi les sérums de mouton que nous avons examinés, nous en avons trouvé qui contenaient cet antiferment, mais en quantités relativement moindres que chez les Bovidés. Nous avons ainsi la preuve que le germe du tétanos élabore chez l'animal, aussi bien que dans le milieu de culture, à la fois sa toxine et sa protéase, celle-ci, transformée ou non en anaferment, pouvant jouer le rôle d'antigène dans la production, *naturelle* chez les ruminants, *artificielle* chez le cheval par exemple, de l'antiferment. Il n'y a pas semble-t-il de relation directe entre le taux d'antitoxine et la teneur en antiferment du sérum chez le même animal. Bien entendu, le pouvoir antidiastasique des sérums de bœuf ou de mouton mis en évidence dans ces conditions est, comme le pouvoir antitoxique décelé dans les mêmes conditions, bien inférieur à celui des sérums de chevaux qui ont subi l'hyperimmunisation artificielle au moyen de l'antitoxine tétanique.

Il ressort, en résumé, de ces premiers résultats de nos recherches, que les animaux des espèces bovine et ovine sont bien capables de faire, grâce à une immunisation naturelle, l'acquisition, petit à petit et au fil des années, non seulement de l'antitoxine tétanique, mais encore d'un antiferment s'opposant spécifiquement à la protéase du bacille du tétanos et, probablement aussi, d'autres anticorps de cette dernière sorte, dirigés contre des diastases d'origine microbienne ou de nature diverse ([4]).

([4]) Des essais encore en cours nous montrent en effet, dès maintenant, que le sérum de certains Bovidés a le pouvoir, plus ou moins grand, de neutraliser l'action de la gélatinase des bacilles *perfringens*, histolytique etc.

Un nouveau domaine s'ouvre ainsi à nos investigations, lesquelles permettront sans doute d'accroître nos connaissances concernant l'immunité naturellement acquise en particulier et l'immunité en général.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Observations sur les transformations polymorphiques des agrégats cristallins.* Note de MM. **Albert Portevin** et **Pierre Chevenard.**

Reprenant nos études anciennes sur la dilatation des minéraux et des roches, nous nous sommes plus particulièrement attachés à l'aspect dilatométrique des transformations polymorphiques dans les agrégats cristallins.

Avant d'aborder les agrégats formés de cristaux de *quartz*, il nous a paru nécessaire de vérifier si la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ d'un cristal unique est réellement isotherme. Les expériences ont porté sur deux baguettes découpées dans un gros cristal de quartz exempt de macle, l'une perpendiculaire (*fig.* 1) et l'autre parallèle à l'axe (*fig.* 2); nous avons utilisé un dilatomètre différentiel

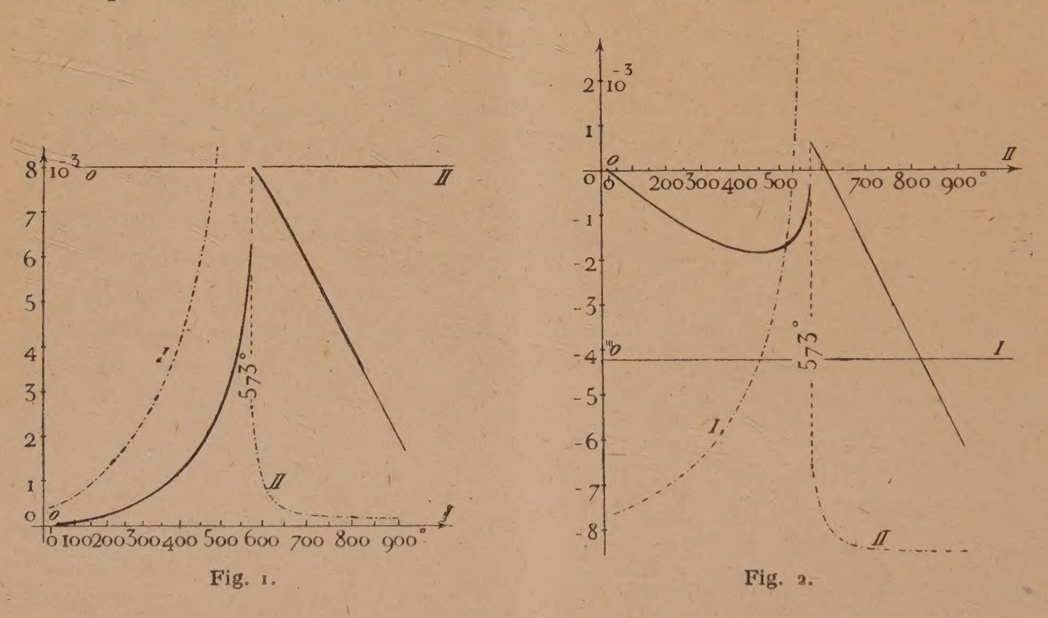


Fig. 1. Fig. 2.

spécialement équipé pour réaliser une variation lente de la température : 25 degrés/heure entre 500° et 600° et 10 degrés/heure au voisinage de 573°. On observe bien, à cette température, une véritable discontinuité, isotherme à moins de 2 degrés près.

Mais cette brusque ascension est précédée d'une *anomalie* de l'état α, c'est-à-dire d'une variation progressive et largement étalée de la dilatabilité; de même, elle est suivie d'une anomalie de l'état β. Ces anomalies réversibles, rendues plus apparentes par la construction des courbes dérivées (tracées en traits et points sur les figures 1 et 2), sont exactement comparables, par leurs caractères dilatométriques, à celles qu'on observe sur des métaux comme le nickel, des solutions solides comme l'invar, des composés définis comme la cémentite et la

magnétite. Il y a en quelque sorte, pour le quartz, une préparation puis un parachèvement de la transformation isotherme $\alpha \rightleftharpoons \beta$, tant à la chauffe qu'au refroidissement.

Ces mêmes caractères se retrouvent dans un agrégat artificiel obtenu en agglomérant de la poudre fine de quartz hyalin avec une très petite quantité de silicate de sodium. Les courbes tracées par le dilatomètre coïncident avec les courbes calculées connaissant les dilatations parallèle et perpendiculaire à l'axe du quartz; la discontinuité $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est isotherme au même degré d'approximation.

Tout autre est la dilatation de l'agrégat naturel *quartzite* (*fig.* 3, échantillon provenant de Souvigny). L'expansion $\alpha \rightleftharpoons \beta$ n'est pas isotherme; le coefficient de dilatation vrai à 573° devient très grand ($>170.10^{-6}$/degré), mais il demeure fini; même après plusieurs cycles thermiques, la dilatation n'est pas exactement réversible, à l'état α comme à l'état β. Nous attribuons ces différences d'allure, entre le quartzite et l'agrégat artificiel, à la dilatation anisotrope des éléments du quartzite : cette fois, les cristaux élémentaires sont en contact étroit, sans interposition d'un liant plastique à chaud, et ils se gênent mutuellement dans leur expansion.

Or nous avons retrouvé une allure semblable dans la transformation, d'un type tout différent, d'un autre agrégat naturel, la *leucite* (*fig.* 4). Les trapé-

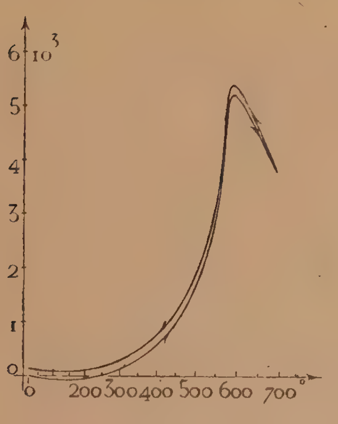


Fig. 3.



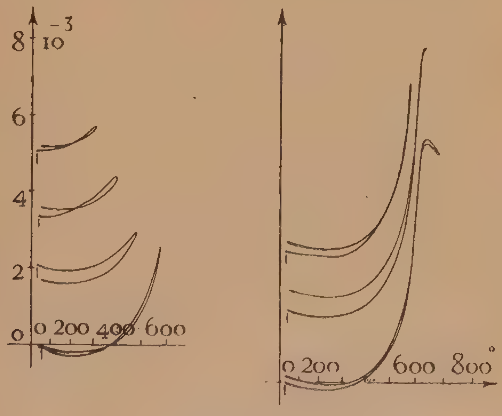


Fig. 4.

zoèdres de leucite sont des agrégats pseudo-cubiques d'éléments quadratiques. Comme l'a montré M. Wyart, ces éléments se contractent en long quand la température s'élève et se dilatent en travers, de telle sorte que le rapport c/a des paramètres diminue jusqu'à 625°, où il atteint la valeur 1; au delà de cette température, les éléments de la leucite demeurent exactement cubiques. Sur la courbe dilatométrique, la transformation à 625° est quasi réversible, mais non isotherme.

Il est à noter que certains trapézoèdres de leucite, soumis à des cycles thermiques successifs, arrivent à se fissurer puis à se diviser en menus fragments.

La cause de cette dislocation nous paraît résider dans les contraintes mécaniques créées par la dilatation anisotrope des éléments quadratiques. De même, nous attribuons à un processus identique certaines constatations faites par l'un de nous dans l'étude dilatométrique de la pyrrhotine ([1]) : les éprouvettes, découpées dans un conglomérat de cristaux orientés en tous sens, donnent des courbes irréversibles et finissent par se fissurer au cours des cycles thermiques successifs.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

A. Tenot. *Mécanique appliquée des systèmes matériels rigides et des systèmes déformables*. Préface de A. Lamothe. Note liminaire de J. Fieux. Tome IV. Deuxième partie (présenté par M. J. Pérès).

CALCUL DES VARIATIONS. — *Étude différentielle des minimisantes dans les problèmes réguliers du calcul des variations.* Note de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On considère un ds de Finsler $ds = f(\mathrm{M}, d\overrightarrow{\mathrm{M}})$ défini positif et tel que $f(\mathrm{M}, \vec{u})$ soit une fonction continue du couple $(\mathrm{M}, \vec{u})$. Nos résultats s'étendent au cas de n variables, bien qu'énoncés pour deux variables.

Définition. — *L'indicatrice* du ds au point M est la section du cône $\zeta = f(\mathrm{M}, \vec{u})$ par le plan $\zeta = 1$. On dit que le ds est convexe (resp. c strictement) en M lorsque l'indicatrice est convexe (resp. c et ne contient aucun segment de droite).

I. Étude préalable des arcs rectifiables. — Pour tout arc rectifiable orienté $\widehat{\mathrm{OA}}$, il existe sur le cercle trigonométrique (resp. sphère) une distribution Δ de masses positives, telle que la masse localisée sur toute portion du cercle égale la longueur de l'ensemble des points de $\widehat{\mathrm{OA}}$ en lesquels la tangente orientée a son image trigonométrique sur cette portion.

Définition ([1]). — Sont dits *équivalents* deux arcs rectifiables orientés $\widehat{\mathrm{OA}}$, $\widehat{\mathrm{OB}}$ attachés à la même distribution de masses Δ.

Théorème 1. — 1° *Toute distribution d'une masse positive finie sur la sphère-unité de l'espace* $\mathcal{E}_n$ *est une distribution* Δ; 2° *deux arcs équivalents ont même*

([1]) P. Chevenard, *Comptes rendus*, **172**, 1921, p. 320.

([1]) Voir, pour une notion analogue, A. Denjoy, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1358 et *Bull. Math. Soc. Roumaine des Sciences*, 35, 1933, pp. 83-105.

longueur et ont leurs cordes égales relativement à tout ds de Minkowski; 3° tout arc rectifiable orienté est équivalent à un arc simple possédant en tout point deux demi-tangentes, directement opposées, sauf au plus sur un ensemble dénombrable, continues à droite et à gauche en tout point, et dont la direction orientée est une fonction au plus n-valente qui est univalente sur une pleine épaisseur de l'arc; dans le cas du plan, cet arc peut toujours être pris convexe ([2]).

Cas particulier. — Toute courbe rectifiable fermée plane et orientée est équivalente à une courbe convexe fermée unique. Celle-ci renferme une aire supérieure à l'aire renfermée par tout autre courbe équivalente ([3]).

Définition. — On dit qu'un arc simple est *normal* pour un *ds* donné si pour tout sous-arc $\widehat{MM'}$, $\mathcal{L}(\widehat{MM'})/\mathcal{L}(MM') \to 1$ uniformément lorsque $MM' \to 0$, en désignant par $\mathcal{L}(c)$ la longueur de l'arc c mesurée avec ce *ds*.

THÉORÈME 2. — *Si un arc simple est normal pour un ds quelconque strictement convexe, il est normal pour tout ds (positif et continu).*

Pour tout ds non strictement convexe, ne serait-ce qu'en un point, il existe des arcs normaux pour ce ds et non normaux pour la métrique cartésienne.

Soit $\widehat{AB}$ un arc rectifiable. Pour toute valeur de s, soit $\varphi(s)$ le maximum de $(\widehat{PQ} - PQ)$, où $\widehat{PQ}$ est un arc quelconque de $\widehat{AB}$, de longueur s. On a, pour tout s et tout h positifs

$$\varphi(s) \geqq 0, \qquad \varphi(2s) < 10\varphi(s), \qquad 0 < \varphi(s+h) - \varphi(s) \leqq 2h.$$

Si $\psi(x)$ est une fonction donnée telle que $\psi(x) \geqq 0$ pour $x > 0$, il existe parmi les fonctions $\theta(x)$ vérifiant les inégalités précédentes et de plus $\theta(x) \leqq \psi(x)$ une fonction $\theta_0(x)$ supérieure aux autres, dite *régularisée*.

THÉORÈME 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour que, lorsqu'on sait que pour tout arc $\widehat{PQ}$ d'une courbe rectifiable on a $\widehat{PQ} - PQ < \psi(\widehat{PQ})$, on puisse affirmer que cette courbe a en tout point une tangente continue, est que la régularisée $\theta_0(x)$ de $\psi(x)$ soit telle que la série*

$$\{u_n\} = \left\{ \sqrt[2]{\frac{\theta_0(a/2^n)}{(a/2^n)}} \right\}$$

converge pour une valeur de $a > 0$.

Lorsque de plus $\theta_0(x) < K^2 x^3$, $\widehat{AB}$ admet en tout point une courbure supérieure

---

([2]) *Application.* — Une surface de révolution est applicable sur le plan, si la méridienne est équivalente à une ligne brisée de deux côtés, ayant pour bissectrice intérieure une parallèle à l'axe.

([3]) En appelant *aire* d'une courbe de $\mathcal{E}_3$ l'aire de la surface minima qui y passe, le résultat énoncé conduit à appeler courbe convexe de $\mathcal{E}_3$ toute courbe fermée d'aire supérieure à celle de toute courbe équivalente. La question se pose alors de calculer cette aire au moyen de la distribution de masses correspondante.

bornée supérieurement par $4\sqrt{2}K$; *en particulier si* $(\widehat{PQ} - PQ)/(\widehat{PQ})^3 \to 0$ *conformément avec* $\widehat{PQ}$, AB *est un segment de droite.*

II. Applications. — M. G. Bouligand a montré ([4]) que toute géodésique d'un *ds* strictement convexe était normale pour ce *ds*. Le théorème 2 nous montre qu'une telle géodésique est normale pour la métrique cartésienne. On ne peut rien dire de plus sur ces géodésiques. En effet :

Théorème 4. — *Tout arc simple normal pour la métrique cartésienne est une géodésique d'un ds strictement convexe.*

La classe de ces courbes est donc très vaste ; elle englobe en effet des arcs n'ayant pas de tangente en tous les points d'un résiduel de l'arc ([5]). Par contre, voici des conditions suffisantes de régularité des géodésiques d'un *ds*.

Théorème 5. — *Si le ds strictement convexe* $ds = f(M, \overrightarrow{dM})$ *est tel que* : 1° *pour tout* M, *l'indicatrice du ds ait en tout point une courbure inférieure bornée inférieurement par un nombre* $K > 0$ *indépendant de* M ; 2° *on ait* $\left| f(M, \vec{u}) - f(M', \vec{u}) \right| < \lambda \left| \vec{u} \right| \psi(MM')$ (λ *constante* > 0), *la série* $\{u_n(a)\} = \sqrt[2]{\psi(a/2^n)}$ *étant convergente pour une valeur de* $a > 0$; *alors toute géodésique de ce ds possède une tangente continue en tout point et les tangentes aux deux extrémités de tout arc de longueur s font un angle inférieur à* $K \sum_1^{\infty} u_n(s)$.

Si dans la condition (2°) $\psi(P) \equiv x$, *toute géodésique possède en tout point une courbure supérieure uniformément bornée supérieurement.*

Remarques. — 1° La condition (1) peut être remplacée par une condition plus faible. 2° Les conditions suffisantes du théorème ne sont pas nécessaires. *Exemple* : $ds = \Phi(x)\sqrt{dx^2 + dy^2}$ avec $\Phi(x)$ continue.

THÉORIE DES GROUPES. — *Rectifications à ma Note précédente et quelques nouvelles contributions à la théorie des hypergroupes.* Note ([1]) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Élie Cartan.

I. J'ai énoncé dans ma Note précédente ([2]), sous le nom du théorème II, le résultat suivant, précisant pour le cas des hypergroupes d'ordre fini, le critère pour qu'ils soient hypergroupes$_D$ ([2]) : *si* H *est un hypergroupe*$_D$ *d'ordre fini, l'ensemble de toutes les permutations droites* ([2]) *de* H *est un groupe satisfaisant*

([4]) *Mémoire de la Soc. R. des Sc. de Liége*, **19**, 1933, pp. 1-50.

([5]) *Bull. Soc. Math. France*, **71**, 1944, p. 189.

([1]) Séance du 2 février 1942.

([2]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, pp. 948-950 ; on conserve ici les notations et la terminologie de cette Note, excepté l'erratum suivant : il faut remplacer dans le théorème III le signe ⊕ par ×.

aux conditions 1° *et* 2° *du théorème* I *de la Note citée* (²). Il en résultait qu'*un hypergroupe*$_D$ *d'ordre fini a, à l'isomorphie près, la représentation irréductible* [1] *unique*. Ce résultat [ainsi que le résultat de la théorie de Galois qui en est la base (¹)] est faux, comme le montre le contre-exemple suivant : soit p un nombre premier, et soit n, $1 \leqq n < p$, un entier. Soit γ_n le p-groupe abélien d'exposant p et de rang $n+1$, dont la base soit $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \alpha_{n+1} = \alpha^\star\}$. Soit ζ la période de l'automorphisme σ de γ_n (l'ordre de σ est p) tel que $\sigma\alpha_i = \alpha_i\alpha_{i+1}$ ($i = 1, 2, \ldots, n$) et $\sigma\alpha^\star = \alpha^\star$. Considérons deux systèmes de Schreier de γ_n attachés à ζ : (C) $c_{\sigma^i,\sigma^j} = 1$; (C*) $c_{\sigma^i,\sigma^j} = 1$ ou $\alpha^\star$, suivant que $i+j < p$ ou $\geqq p$ ($0 \leqq i, j < p$). Soient Γ_n et $\Gamma_n^\star$ les surgroupes de γ_n correspondant à C et à C*. Sauf si $p = 2$, les $2p-2$ groupes Γ_n et $\Gamma_n^\star$ ($n = 1, 2, \ldots, p-1$) sont non isomorphes deux à deux. Soit $\bar{\gamma}_n$ le sous-groupe de γ_n de base $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\}$. Tous les $\Gamma_n/\bar{\gamma}_n^{(d)}$ et $\Gamma_n^\star/\bar{\gamma}_n^{(d)}$ sont isomorphes à un même hypergroupe [qui est métagroupe (³)], à savoir, Ω désignant le champ de Galois de p éléments, l'ensemble $\Omega \times \Omega$ organisé par la loi de composition $(i, j)(i', j') = (i, j+j')$ ou $(i+i', \Omega)$, suivant que $i' =$ ou $\neq 0$, l'isomorphie se réalisant en identifiant $\sigma^i\alpha^{\star j}\bar{\gamma}_n$ avec (i, j). On peut dire que *le groupe de Galois n'est pas déterminé par l'hypergroupe de Galois*.

II. Sous le nom du théorème III, j'avais donné (²) un procédé de construction, à partir de deux hypergroupes$_D$ h et H, de tous les hypergroupes$_D$ $\mathcal{H}$ tels que $h \subseteq \mathcal{H}$ et que $\mathcal{H}/h = \mathrm{H}$. En fait, cette construction n'en donne qu'une partie, mais, pour les obtenir tous, il suffit de ne pas y supposer la représentation $(g, \bar{g})$ de h irréductible, mais seulement satisfaisant à la condition : *g_i étant le plus grand sous-groupe de $\bar{g}$ invariant dans g, les suites de composition de g_i, n'ont d'autres facteurs* (*à l'isomorphie près*) *que celles de $g^\star g_i/g_i \subseteq g/g_i$, et le rapport du nombre des fois qu'un même groupe simple entre dans une suite de composition de g_i à celui qu'il entre dans une suite de composition de $g^\star g_i/g_i$ ne dépasse pas l'ordre de $(\mathcal{G}/\mathcal{G}^\star)/\varepsilon^{-1}(g_i g^\star)$ diminué de* 1 [ceci entraîne que l'ordre de g_i divise la puissance de $(g:g_i)$ d'exposant $(\mathcal{G}:\bar{\mathcal{G}}) - 1$; on voit aussi que m et n désignant les ordres des H et h, les ordres des $\mathcal{G}$, g/g_i, g_i, $\mathcal{G}'$ ne dépassant pas $m!$, $n!$, $e^{[m(n!)^2 - n!e - me]^2 : [n!e + me^2]}$, $e^{n!m:e}m!$; la construction de tous les hypergroupes cherchés n'exige qu'un nombre fini (et borné en fonction des m, n) d'opérations, si h et H sont d'ordre fini]. On peut, en plus, se borner aux systèmes de facteurs S'_σ dont les représentations correspondantes $\mathcal{G}'/\bar{g}'$ de $\mathcal{H}$ soient *irréductibles, ce qui a lieu si, et seulement si l'intersection des* $(g_i \cap g^\star)^{S'_\sigma}$, *$\sigma$ parcourant $\mathcal{G}$, est* 1.

III. M. Eaton (⁴) appelle un hypergroupe H d'ordre fini un *cogroupe* (droit) si : α. H *possède une unité* (³) *bilatère e qui soit scalaire à droite* (⁵) *et telle que* $\{e\}$ *soit un sous-hypergroupe réversible* (⁵) *de* H ; β. *pour tous* a, b, $c \in \mathrm{H}$, *ab et*

(³) Voir M. KRASNER, *Duke Math. Journ.*, 6, 1, 1940, pp. 120-140.

(⁴) Voir J. EATON, *Duke Math. Journ.*, 6, 1, 1940, pp. 101-107.

(⁵) Voir M. DRESHER et O. ORE, *Amer. Journ. of Math.*, 60, 1938, pp. 705-733.

ac sont soit égaux, soit disjoints, en même temps que eb et ec, et ont le même nombre d'éléments que ces ensembles respectifs. M. Eaton a émis l'hypothèse ([4]) que tous les cogroupes sont hypergroupes, (le réciproque, sous l'hypothèse d'ordre fini, est évident). J'ai des fortes raisons de penser que l'hypothèse d'Eaton est exacte quand le cogroupe H est un métagroupe, et j'ai pu la prouver dans le cas où H possède un sous-hypergroupe g qui soit un groupe tel que $H/g^{(d)}$ soit aussi un groupe $\mathcal{G}$. Cette démonstration est basée sur la méthode suivante de construction de tous les cogroupes H de la forme indiquée ayant g et $\mathcal{G} = H/g$ donnés, généralisant aussi celle de Schreier pour les groupes : attachons à tout $\sigma \in \mathcal{G}$ un complexe $\xi_\sigma = (\bar{g}_\sigma, g_\sigma, S_\sigma)$, formé de sous-groupes invariants $\bar{g}_\sigma$, g_σ de g, tels que $g/\bar{g}_\sigma \simeq g/g_\sigma$, et d'un isomorphisme S_σ de $g/\bar{g}_\sigma$ à g/g_σ, et attachons à tout couple (σ, τ) d'éléments de $\mathcal{G}$ un élément $c_{\sigma,\tau}$ de g/g_τ. Le système $F = (\xi_\sigma, c_{\sigma,\tau})$ s'appellera un *système de facteurs de g attaché à* $\mathcal{G}$ si, en désignant par 1 et par I les unités des g et $\mathcal{G}$, il satisfait aux conditions : α. pour tout $a \in g$, $\sigma, \tau \in \mathcal{G}$, on a $(a\bar{g}_{\sigma\tau})^{S_{\sigma\tau} c_{\sigma\tau}} g_\tau = [(a\bar{g}_\sigma)^{S_\sigma} \bar{g}]^{S}$ [en particulier, posant $a = 1$, $g_{\sigma\tau} g_\tau = (g_\sigma \bar{g}_\tau)^{S_\tau}$]; β. pour tous σ, τ, $\rho \in \mathcal{G}$, $c_{\sigma,\tau\rho} c_{\tau,\rho} = c_{\sigma\tau,\rho} (c_{\sigma,\tau} \bar{g}_\rho)^{S_\rho}$; γ, $\bar{g}_1 = g_1 = \{1\}$. Étant donné un tel système de facteurs F, on définit un cogroupe H_F, dit son *cogroupe correspondant*, comme le produit direct des ensembles $\mathcal{G}$, g avec la loi de composition $(\sigma, a), (\tau, b) = (\sigma\tau, c_{\sigma,\tau}[a\bar{g}_\tau]^{S_\tau} b)$ $(\sigma, \tau \in \mathcal{G};\ a, b \in g)$. Si l'on identifie tout $a \in g$ avec $a^\star = (I, c_{1,1}^{-1} a)$, g devient un sous-hypergroupe de H_F, et $H_F/g = \mathcal{G}$. On prouve que tout cogroupe H de la forme cherchée s'obtient de cette manière.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Abandon spontané de l'état plastique par relaxation visqueuse.* Note de M. **Christian B. de Carbon**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous avons déjà signalé ([1]) que l'étude de la déformation des corps solides conduit à considérer le solide comme un *continu physique hétérogène*, l'élément de matière homogène étant doué de trois propriétés fondamentales : l'*élasticité*, la *plasticité* et la *viscosité*. Cette théorie rend compte en effet d'un assez grand nombre de faits expérimentaux.

Si cette conception de la matière correspond bien à la réalité, il y a lieu de *prévoir* un phénomène qui ne semble pas avoir jusqu'ici retenu l'attention des expérimentateurs, malgré sa mise en évidence relativement facile et son importante signification mécanique. Nous l'appellerons *l'abandon spontané de l'état plastique par relaxation visqueuse*. Voici en quoi il consiste :

([1]) *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 241; **216**, 1943, p. 195; **217**, 1944, p. 668; **218**, 1944, p. 143.

Considérons le diagramme effort-déformation (*fig.* 1) d'une éprouvette supposée prise à l'état neutre, et supposons que, parvenus en un certain point A de ce diagramme, nous cessions de poursuivre la déformation.

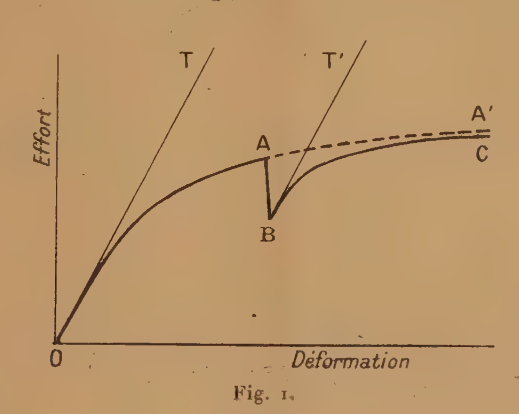


Fig. 1.

Dès cet arrêt, par suite de la relaxation visqueuse, le point figuratif se met à descendre, d'abord assez rapidement, puis de plus en plus lentement. Au bout d'un certain temps d'arrêt t_a, nous sommes par exemple parvenus en B sur le diagramme. *Si, brusquement, nous poursuivons alors la déformation avec une vitesse suffisante* v (vitesse suffisante pour rendre négligeables les effets de la viscosité), *la courbe de déformation se poursuit par un arc* BC *admettant en* B *une tangente* BT' *parallèle à la tangente initiale* OT.

L'explication de ce phénomène est la suivante : Pour les déformations *suffisamment rapides*, la pente p en un point quelconque du diagramme peut être considérée comme proportionnelle au volume des éléments de matière en déformation élastique (puisque la déformation plastique se poursuit à effort constant). La différence $p_0 - p$, entre la pente initiale et la pente à un instant quelconque est donc proportionnelle au volume des éléments en déformation plastique.

Considérons donc un des éléments qui, au moment de l'arrivée en A, avaient déjà atteint leur limite d'écoulement plastique. *Par suite de la relaxation visqueuse pendant l'arrêt, l'effort exercé sur cet élément a diminué, faisant rentrer cet élément de matière un peu à l'intérieur de son domaine élastique.* Au moment de la reprise de la déformation, quelque court qu'ait été l'arrêt, tous les éléments de matière de l'éprouvette se trouvent dans leur domaine élastique, et, par conséquent, lorsque la vitesse est suffisante, la poursuite du diagramme se fait avec une pente au départ égale à la pente initiale p_0. C'est le mécanisme de ce phénomène qui justifie le nom sous lequel nous l'avons désigné. D'une façon plus précise et plus générale, on peut démontrer que :

Après un certain temps d'arrêt t_a, la pente p au moment de la reprise de la déformation tend asymptotiquement vers p_0 dans deux cas :

1° *lorsque la vitesse de poursuite v augmente indéfiniment;*

2° *lorsque l'arrêt t_a est suffisamment prolongé.*

M. Ch. Crussard a bien voulu se charger de vérifier l'existence de ce phénomène et de réaliser quelques expériences critiques à l'aide d'une machine très précise de torsion sinusoïdale. L'éprouvette utilisée était une éprouvette de zinc extra pur de 2^{mm} de diamètre et de 10^{mm} de long. La période du cycle était d'environ 12 secondes après comme avant l'arrêt, et l'arrêt de A en B fut de 30 minutes. L'expérience fut faite à température ordinaire.

Le diagramme photographique reproduit par la figure 2 confirme remarqua-

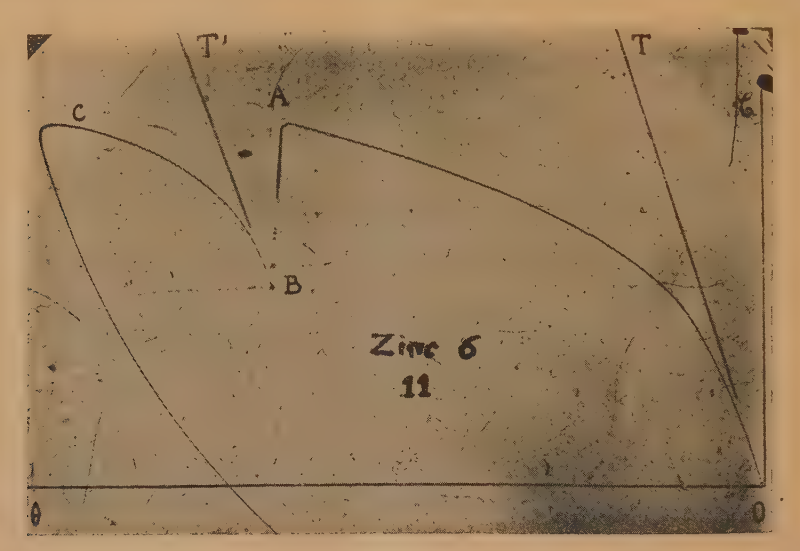


Fig. 2. — Coordonnées du point B : couple = 215000 dynes × cm; torsion = 0,031 radian.

blement les prévisions de la théorie. On y vérifie facilement le quasi-parallélisme des tangentes en B et en O. On a obtenu, dans ce cas,

$$p = p_0 - \frac{2}{100}.$$

Ce résultat est d'autant plus démonstratif que la vitesse de départ était relativement faible en B puisqu'il s'agissait d'une machine à torsion sinusoïdale. Il s'agit donc d'un phénomène bien accusé.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur la vibration du béton frais.* Note de M. **Robert L'Hermite**, présentée par M. Albert Caquot.

La vibration mécanique appliquée au béton frais a pour effet de diminuer son frottement interne par action d'une pression de vibration, résultante statistique des impulsions des grains en mouvement. Cette dernière est donnée par l'expression $p = \alpha\sigma\delta nv/3$, où σ est le pourcentage de vides, δ la densité moyenne, n le nombre de vibrations par seconde, v la vitesse maximum des grains et α un

coefficient plus petit que l'unité. Dans le cas d'une vibration sinusoïdale $v = 2\pi n a$, où $2a$ est l'amplitude du mouvement oscillatoire du béton. Le coefficient de frottement interne K du béton à l'état de repos était $F = K(C+P)$, où C est la cohésion, P l'effort normal et F l'effort tangentiel. Il devient, après application de la pression uniforme de vibration, $K' = K - p(1-K)/(P+C)$. La diminution du coefficient de frottement interne en fonction des différents paramètres du béton et du vibrateur devient

$$\Delta K = \frac{2\pi}{3} \frac{a\eta^2 \alpha\sigma\delta(1-K)}{P+C}.$$

Lorsque $K' \leq 0$, le coefficient de frottement interne du béton vibré s'annule, la masse peut couler et se mettre en place par gravité sans action de forces extérieures en dehors de la vibration. Elle acquiert l'état de liquidité. Ceci se produit quand $\Delta K \geq K$. Dans ces conditions, le mélange a l'apparence d'un liquide pâteux dont la viscosité diminue quand ΔK augmente. Son coefficient de viscosité, dont dépendent les vitesses d'écoulement, de ségrégation et de désaération, est

$$\eta = \mu \frac{K(P+C)}{\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{k}{\Delta k}},$$

où μ est une constante dépendant de la grosseur moyenne des grains du mélange et qui augmente avec cette dernière. Cette relation exprime que le mouvement relatif de deux particules voisines ne peut se produire que lorsque ces particules ne sont pas en contact.

La propagation de la vibration dans la masse du béton à partir d'une paroi vibrante se fait de telle façon que chaque couche successive absorbe une quantité d'énergie $d\omega/dx = 2\alpha\sigma\pi^2\delta n^3 a^2$. De sorte que l'équation de propagation de l'énergie est

$$\frac{1}{\omega}\frac{d\omega}{dx} = \alpha\sigma n \quad \text{et} \quad \omega = \omega_0 e^{-\alpha\sigma n x}.$$

Lorsque la vibration se propage par ondes planes, l'état de liquidité apparaît à l'instant initial à une distance x_l donnée par la formule

$$x_l = \frac{2}{\alpha\sigma n} \log \frac{1-K}{K} \frac{p_0}{P+C},$$

où p_0 est la pression de vibration sur la couche d'abscisse nulle.

Lorsque la vibration se propage par ondes circulaires, les pressions de vibration sur les couches successives sont $p = p_0 e^{-(\alpha\sigma n/2)(r-r_0)}$.

Le coefficient $\alpha\sigma n$ est la déperdition d'énergie par unité de volume, il est proportionnel à la fréquence. L'énergie vibratoire est donc abordée d'autant plus près de sa source que la fréquence est plus élevée. Les expressions précédentes sont en accord avec les résultats des expériences de Mary (*Annales des Ponts et Chaussées*, 1936).

L'état de pseudo thixotropie du béton, après vibration (persistance de la chute du coefficient de frottement interne), s'explique par l'accrochage de tensions capillaires entre les grains après désaération suffisamment poussée. Celles-ci agissant dans toutes les directions sont équivalentes à une pression extérieure agissant sur toutes les faces. Tout se passe comme si le béton possédait une tension superficielle agissant dans le même sens que la pression de vibration et conduisant aux mêmes effets sur le frottement interne. Ce phénomène ne peut avoir lieu dans un béton gâché avec un excès d'eau ou dans un béton à granulométrie lui donnant une trop faible compacité. L'utilisation de la tension capillaire se fait couramment dans le démoulage instantané, avant prise.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la Mécanique ondulatoire des corpuscules élémentaires.* Note (¹) de M. **Bernard Kwal.**

Pour que $H = \hbar / i\, \partial / \partial x_k$ représente l'hamiltonien correspondant au corpuscule de spin j, il faut, σ_i^j étant les matrices de spin j, que l'on ait

$$(1) \qquad \alpha_i \sigma_k - \sigma_k \alpha_i = 0 \quad \text{où} \quad \varepsilon_l \alpha_e,$$

suivant que $k = i$ ou $k \neq i$; dans ce dernier cas $\varepsilon = +1$ ou $\varepsilon = -1$, selon que (i, k, l) soit une permutation paire ou impaire des nombres 1, 2, 3.

1. Multiplication extérieure des matrices. — Nous définirons la multiplication extérieure de deux matrices A et B, $C = A \times B$, par l'opération $C_{iklm} = a_{ik} b_{lm}$. Cette définition entraîne deux relations importantes

$$\text{I} \quad (A.B) \times (C.D) = [A \times C].[B \times D], \qquad \text{II} \quad [A \times B][A^{-1} \times B^{-1}] = 1 \times 1.$$

Grâce à ces relations on démontre facilement que si V transforme A en matrice diagonale A_d, $V \times V$ transforme $1 \times A$ en une matrice diagonale $1 \times A_d$.

2. Équations primaires. — Soient $\sigma_k^{1/2}$ les matrices de Pauli. Nous poserons

$$(2) \qquad S^{1/2} = 2\sigma^{1/2} \partial_k = 2\left(\sigma_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \sigma_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \sigma_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\right), \qquad \varkappa = \frac{2m}{\hbar}.$$

Les équations primaires du corpuscule de spin 1/2 sont, par définition, les équations

$$(3) \qquad (\partial_t + S^{1/2})\psi = -\varkappa \sigma_2 \psi^*.$$

Pour le corpuscule de spin 1, il existe deux systèmes d'équations primaires, chacun formé de deux groupes d'équations,

$$(4) \quad \text{I} \begin{cases} (\partial_t + [1 \times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1 \times \sigma_2]\psi^*, \\ (\partial_t + [S^{1/2} \times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2 \times \sigma_1]\psi^*, \end{cases} \qquad \text{II} \begin{cases} (\partial_t + [1 \times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1 \times \sigma_2]\psi^*, \\ (\partial_t - [S^{1/2} \times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2 \times \sigma_1]\psi^*, \end{cases}$$

(¹) Séance du 8 mars 1943.

et l'on a

$$\sigma^1 = [1\times\sigma^{1/2}] + [\sigma^{1/2}\times 1] \quad \text{et} \quad \alpha^1 = [1\times\sigma^{1/2}] - [\sigma^{1/2}\times 1].$$

Pour le corpuscule de spin 3/2, nous avons quatre systèmes d'équations primaires, chacun formé de trois groupes d'équations,

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{ll}
\text{I}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t + [1\times 1\times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t + [S^{1/2}\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right. &
\text{II}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t + [1\times 1\times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t - [S^{1/2}\times 1\times 1])\psi = \varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right. \\
\text{III}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t + [1\times 1\times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times 1])\psi = \varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t + [S^{1/2}\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right. &
\text{IV}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t - [1\times 1\times S^{1/2}])\psi = \varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t + [S^{1/2}\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right.
\end{array}\right.$$

avec

$$\sigma^{3/2} = 1\times 1\times\sigma^{1/2} + 1\times\sigma^{1/2}\times 1 + \sigma^{1/2}\times 1\times 1, \qquad \alpha_1^{5/2} = 1\times 1\times\sigma^{1/2} + 1\times\sigma^{1/2}\times 1 - \sigma^{1/2}\times 1\times 1,$$
$$\alpha_2^{3/2} = 1\times 1\times\sigma^{1/2} - 1\times\sigma^{1/2}\times 1 + \sigma^{1/2}\times 1\times 1, \qquad \alpha_3^{3/2} = -1\times 1\times\sigma^{1/2} + 1\times\sigma^{1/2}\times 1 + \sigma^{1/2}\times 1\times 1.$$

Pour le spin j, nous avons 2^{2j-1} systèmes d'équations primaires, chacun formé de $2j$ groupes de 2^{2j} équations (ψ à 2^{2j} composantes),

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{l}
\text{I}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t + [1\times 1\times \ldots \ldots\times 1\times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times 1\times \ldots \ldots\times S^{1/2}\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\ldots\ldots\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times \ldots \ldots\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t + [S^{1/2}\times 1\times \ldots \ldots\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right.\\
\text{II}\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t + [1\times 1\times \ldots \ldots\times 1\times S^{1/2}])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_2]\psi^*,\\
(\partial_t + [1\times 1\times \ldots \ldots\times S^{1/2}\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1\times\ldots\ldots\times\sigma_2\times\sigma_1]\psi^*,\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
(\partial_t + [1\times S^{1/2}\times \ldots \ldots\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_1\times\sigma_2\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,\\
(\partial_t + [S^{1/2}\times 1\times \ldots \ldots\times 1\times 1])\psi = -\varkappa[\sigma_2\times\sigma_1\times\ldots\ldots\times\sigma_1\times\sigma_1]\psi^*,
\end{array}\right.\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{array}\right.$$

On distingue un système où l'opérateur ∂_t est suivi uniquement des signes $+$, $2j$ systèmes avec un signe $-$, $2j(2j-1)/2$ systèmes avec deux signes $-$ et C_{2j}^{2j-k} systèmes avec k signes $-$; au total, 2^{2j} systèmes, dont une moitié est formée des conjugués complexes de l'autre, en vertu des relations

$$(7)\qquad \sigma_2(S^{1/2})^* = -S^{1/2}\sigma_2, \qquad (\sigma_2)^* = -\sigma_2.$$

On a, d'autre part,

$$\begin{array}{rl}
S^j = & [1\times 1\times\ldots\ldots\times 1\times S^{1/2}] + [1\times 1\times\ldots\ldots\times S^{1/2}\times 1] + \ldots\\
& + [1\times S^{1/2}\times\ldots\ldots\times 1\times 1] \quad + [S^{1/2}\times 1\times\ldots\ldots\times 1\times 1],\\
\alpha_1^j = & [1\times 1\times\ldots\ldots\times 1\times S^{1/2}] + [1\times 1\times\ldots\ldots\times S^{1/2}\times 1] + \ldots,\\
& + [1\times S^{1/2}\times\ldots\ldots\times 1\times 1] \quad - [S^{1/2}\times 1\times\ldots\ldots\times 1\times 1],\\
\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{array}$$

3. Équations secondaires. — *a. Équations composées de degré k*, s'obtiennent en partant d'un système de k équations primaires simultanées. Pour $j = 1/2$,

les équations composées de premier degré s'obtiennent du système suivant :

$$(\partial_t + S^{1/2})^{(1)}\varphi = -\varkappa\sigma_2^{(1)}\varphi^\star, \qquad (\partial_t + S^{1/2})^{(2)}\varphi = -\varkappa\sigma_2^{(2)}\varphi.$$

En posant ${}^{(1)}\psi = {}^{(1)}\varphi + i\,{}^{(2)}\varphi$ et ${}^{(2)}\psi = \sigma_2({}^{(2)}\varphi^\star + i\,{}^{(2)}\varphi^\star)$, on aboutit aux *équations de Dirac* sous la forme que voici :

$$(9) \qquad \left(\partial_t + \begin{vmatrix} S^{1/2} & 0 \\ 0 & -S^{1/2} \end{vmatrix}\right)\psi = -\varkappa \begin{vmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{vmatrix} \psi.$$

Les équations composées, relatives au corpuscule de spin 1/2, de degré supérieur à 1, possèdent la propriété de *polyvariance*. Ainsi les équations composées de second degré peuvent-elles s'interpréter, soit au moyen de quatre spineurs de premier rang :

$$(10\text{-}a) \qquad \begin{cases} \mathcal{D}^{\dot\beta\alpha\,(1)}\psi_\alpha = \varkappa^{(1)}\varphi^{\dot\beta}, & \mathcal{D}^{\dot\beta\alpha(2)}\psi_\alpha = \varkappa^{(2)}\varphi^{\dot\beta}, \\ \mathcal{D}^{\dot\beta\alpha\,(1)}\varphi_\alpha = \varkappa^{(1)}\psi^{\dot\alpha}, & \mathcal{D}^{\dot\beta\alpha(2)}\varphi_\alpha = \varkappa^{(2)}\psi^{\dot\alpha}, \end{cases}$$

soit au moyen de deux spineurs de second rang :

$$(10\text{-}b) \qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi^{\alpha_1\alpha_2} = \varkappa\,\varphi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}, \qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2} = \varkappa\,\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}.$$

Les équations composées de second degré sont équivalentes aux équations du type Whittaker faisant intervenir les grandeurs tensorielles réelles. Les équations de Whittaker entre les grandeurs tensorielles complexes s'obtiennent en prenant les équations composées de troisième degré. Pour $j > 1/2$, chaque système d'équations donne naissance à une suite d'équations composées, formées de la même manière que pour $j = 1/2$. L'intérêt des équations composées résulte de la disparition des fonctions complexes conjuguées du terme de masse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les* pH *des solutions ammoniacales.* Note de Mlle **Georgette Gallin**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons fait une étude systématique du pH des solutions ammoniacales de concentration 0,010 N, 0,025 N, 0,051 N, 0,101 N. Pour préparer ces solutions, nous nous sommes servie d'eau bidistillée sous azote, de conductivité égale à $3,8998.10^{-6}$ à 20°, et nous avons distillé de l'ammoniaque dans cette eau; les solutions ont été mises dans des flacons en pyrex.

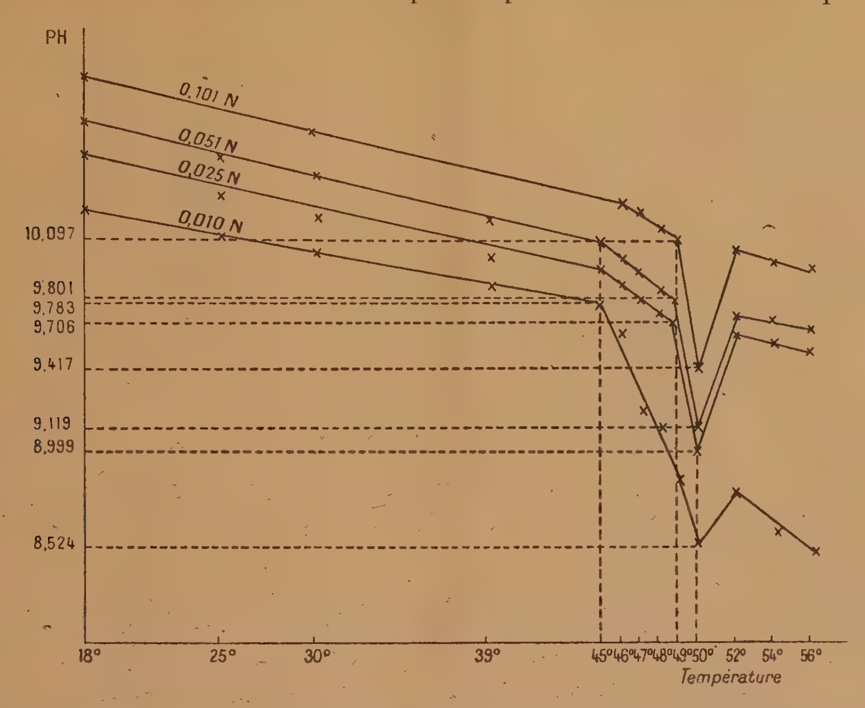
Les pH des quatre solutions étudiées ont été pris à des températures allant de 18 à 56°. Le phénomène observé a la même allure dans les quatre cas considérés (*fig.*). Nous avons étudié dans chaque cas la variation du pH avec la température et nous en avons tiré les conclusions suivantes :

1° Les quatre courbes obtenues ont même allure générale.

2° Pour toutes, le pH diminue régulièrement jusqu'à 45°, puis présente une chute brusque à 50°, suivie d'une remontée, elle-même suivie d'une chute lente jusqu'à 56°.

3° Pour les solutions ayant la plus forte concentration en ammoniaque, la

chute du pH est plus accentuée de 45° à 49°; la quatrième solution de concentration 0,010 N a une chute encore plus rapide entre ces deux températures.



4° Entre 49° et 50° il y a à peu près la même chute brutale du pH.

5° De 50 à 52° augmentatiou très brusque du pH.

6° De 52° à 56° le pH des quatre solutions diminue régulièrement et la courbe, pH température, prend une direction sensiblement parallèle à celle qu'elle avait de 18° à 45°.

Nous nous proposons d'étendre cette étude aux solutions de chlorure d'ammonium, de sulfate d'ammonium et aux mélanges de chacun de ces corps avec des solutions ammoniacales. Nous essayerons d'en tirer des conclusions sur la manière dont se comportent les solutions de ces différents corps.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de différents sels sur l'inflammation, à l'air, de mélanges gazeux combustibles.* Note (¹) de MM. **Henri Muraour** et **Albert Michel-Lévy**, transmise par M. Charles Fabry.

On sait depuis longtemps que la présence de sels de potassium suffit pour empêcher l'inflammation à l'air de certains mélanges gazeux combustibles; l'exemple le plus connu, observé en Amérique, est celui des gaz de hauts fourneaux qui ne peuvent brûler régulièrement qu'après élimination des sels de potassium qu'ils tiennent en suspension (*Engineering*, 2 février 1917).

(¹) Séance du 8 septembre 1941.

Malgré les beaux travaux de M. Prettre, le mécanisme de l'action des sels de potassium est encore loin d'être élucidé.

Nous avons repris cette étude avec le mode opératoire suivant : le mélange gazeux combustible était produit par la combustion dans une bombe à érosion, du type Vieille, d'une poudre à la nitrocellulose. Il avait approximativement la composition suivante :

$$CO\ 35\ \%;\quad H^2\ 17\ \%;\quad CO^2\ 17\ \%;\quad Az^2\ 11\ \%;\quad H^2O\ 20\ \%.$$

La teneur en gaz combustible était donc voisine de 50 %.

On sait que, dans le dispositif de Vieille, les produits de la combustion s'échappent dans l'air à travers un canal de 1^{mm} de diamètre percé dans un bloc d'acier. Normalement le jet gazeux s'enflamme au contact de l'air. Nous avons autrefois montré que l'addition d'un sel de potassium, le chlorure par exemple, suffit pour supprimer cette inflammation. Si l'on opère dans l'obscurité, devant l'objectif découvert d'un appareil photographique, la plaque sensible n'est plus impressionnée.

En opérant avec le chlorure de potassium, l'action antilueur peut avoir une double origine :

1° action spécifique de l'élément potassium;

2° action refroidissante du sel agissant comme une masse inerte.

Pour simplifier le phénomène, en supprimant ce deuxième effet, nous avons fait appel à des sels de potassium explosifs, sels de di ou de trinitrophénols, par exemple, et en particulier au picrate de potassium. L'expérience nous a montré qu'une addition de 10 % de picrate de potassium suffit à empêcher toute réinflammation des gaz à la sortie de la bombe à érosion. La plaque photographique reste non impressionnée. L'explosion du picrate libérant le potassium à haute température, on ne peut parler ici d'une action refroidissante du sel ajouté.

Nous avons alors entrepris une étude systématique en utilisant les picrates alcalins, alcalino-terreux et les picrates de métaux lourds. En dehors du potassium, déjà connu, l'action antilueur a été observée *pour le picrate de rubidium et le picrate de cæsium*. Tous les autres picrates, y compris le picrate de lithium, se sont montrés sans action.

L'action du rubidium et du cæsium est au moins égale, sinon supérieure, à celle du potassium.

Au cours de cette étude nous avons fait une constatation intéressante, qui montre que le mécanisme de l'action antilueur du potassium est certainement complexe : en laissant échapper le jet gazeux de la bombe à érosion, non plus dans l'air, mais dans un gaz inerte (azote), on supprime naturellement toute possibilité d'inflammation. Cependant la photographie, effectuée dans l'obscurité, montre l'existence d'un phénomène lumineux, moins intense que dans l'air, mais cependant encore très net; les gaz qui s'échappent de la bombe à érosion

sont donc lumineux par eux-mêmes. Or cette *luminosité propre disparaît, si la poudre est additionnée de picrate de potassium*. Il semble donc qu'en présence du potassium il y ait désactivation de certaines molécules, qui peut-être jouent un rôle dans l'inflammation des gaz au contact de l'air.

Dans le but d'étudier la nature de ces molécules activées, nous avons cherché à obtenir le spectre de la luminosité observé dans l'azote, mais, dans nos premières expériences, nous n'avons enregistré qu'un faible spectre continu, peut-être par suite de l'existence de surpression dans les tourbillons qui se produisent à la sortie du jet gazeux, peut-être aussi par suite de la faible intensité du spectre de bandes.

Ces essais ont malheureusement été interrompus par les événements.

Notons en terminant un fait curieux : parmi les différents sels de potassium essayés, le métaphosphate s'est comporté d'une façon tout à fait anormale; non seulement ce sel n'est pas antilueur, mais la lueur, supprimée par addition de picrate de potassium, réapparaît, si, à côté du picrate, on ajoute du métaphosphate. L'action particulière de ce sel doit, sans doute, être attribuée à la formation de phosphore libre, sous l'action des gaz réducteurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique sous l'influence du nickel Raney*. Note ([1]) de MM. **Léon Palfray, Sébastien Sabetay** et **Bernard Gauthier**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique pose un problème particulier du fait que la chaîne présente deux doubles liaisons, éthénique et carbonylique, qui doivent, *a priori*, être inégalement résistantes à la fixation de l'hydrogène.

Nous avons déjà étudié ([2]), à ce point de vue, l'hydrogénation des ionones α et β. Avec ces deux corps, la liaison éthénique de la chaîne s'attaque la première, mais il faut remarquer que, dans les mêmes conditions, il ne faut, pour la saturer, que 8 minutes dans le cas de l'α-ionone contre 1 heure pour l'isomère β, ce qui est lié à ce fait que, dans la β-ionone, la double liaison est conjuguée avec une double liaison intracyclique.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique.

C'est ainsi que E. Fischer et Hoffa ([3]) préparent le phényl-3-propanal en réduisant la fonction éthénique par le sodium et l'alcool, après avoir bloqué la fonction carbonyle en la transformant en acétal. Industriellement, on effectue la même réduction par un mélange

---

([1]) Séance du 5 juillet 1943.

([2]) L. Palfray, S. Sabetay et J. Kandel, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1376; J. Kandel, *Ann. Chim.*, 11e série, 11, 1938, p. 90.

([3]) *Ber. d. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 1991.

de Ni et d'oxyde [A. Wagner (4)], ou avec un amalgame d'aluminium en solution alcaline [W. E. Gilburg (5)].

En 1915, avec le platine colloïdal, A. Skita (6) a pu conduire l'hydrogénation aux stades : aldéhyde saturé, alcool saturé et même alcool octahydrocinnamique en arrêtant l'opération après l'absorption de 1, 2 ou 5^{mol} d'hydrogène respectivement.

M. Delépine et C. Hanegraeff (7) ont, de leur côté, réussi à hydrogéner l'aldéhyde cinnamique jusqu'au terme aldéhyde saturé ou alcool saturé, à température et pression ordinaires, au moyen de nickel Raney, platiné ou non, avec ou sans soude. C'est la durée d'hydrogénation plus ou moins prolongée qui permettait d'arrêter l'absorption après la saturation de la liaison éthénique ou de la conduire jusqu'à hydrogénation du carbonyle.

Enfin, tout récemment, L. Bert (8) a obtenu l'alcool phénylpropylique et ses homologues alcoylés nucléaires par hydrogénation, suivant la méthode de Bouveault et Blanc, des aldéhydes saturés, obtenus eux-mêmes par synthèse et par une voie toute différente.

Nous nous proposons ici de déterminer, en présence du nickel Raney, le seuil d'hydrogénation et les étages de température les plus convenables à l'hydrogénation sélective de la chaîne latérale de l'aldéhyde cinnamique, d'où peuvent résulter trois états distincts d'hydrogénation : phénylpropanal, phénylpropénol, phénylpropanol; l'appareil décrit par l'un de nous (9) étant particulièrement apte à déceler la liaison entre la température et la vitesse d'hydrogénation. Par comparaison avec les constantes du produit de départ, l'indice d'iode nous fera connaître le degré de saturation de la liaison éthénique, l'indice d'oximation et l'indice d'acétylation pyridinée mesureront respectivement la teneur en carbonyle restant et en alcool formé.

D'après les indications préliminaires du diagramme d'une hydrogénation d'essai, à température régulièrement croissante, on a ensuite fait une série d'opérations distinctes à 15, 35, 55-60, 75 puis 100-105°.

Le tableau ci-dessous résume les résultats :

$t°$.	Indice d'iode.	Taux d'oximation (aldéhyde %).	Taux d'acétylation pyridinée (alcool %).	n_D^{17}.
Avant hydrogénation......	189,8 (98,8 %)	100	0	1,6230
15°....................	92,6 (42,6 %)	77,8	22,2	1.5778
35....................	14,8 (7,7 %)	59,4	42,1	1,5440
55-60..................	4,10 (2,1 %)	52,8	53,6	1,5382
75....................	0	0	–	–
100-105................	0	0	102,8	1,5160

Pour séparer la portion aldéhydique de la portion alcoolique, la marche qui nous a donné les meilleurs résultats a consisté à faire d'abord la combi-

(4) *Die Riechstoffe und ihre Derivate*, II, p. 590.

(5) *Brevet russe*, n° 38632.

(6) *Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1691.

(7) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 2087.

(8) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 356.

(9) L. Palfray, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 508.

naison bisulfitique. Mais l'hydrolyse, soit par le carbonate de sodium, soit par l'acide sulfurique dilué, s'est révélée peu avantageuse à cause de la résinification partielle. La méthode de A. Barbot ([10]) au contraire, par déplacement au moyen du formol, nous a donné toute satisfaction. L'aldéhyde étant éliminé, le liquide restant est repris par l'éther, lavé au carbonate et séché. Par distillation, on isole alors l'alcool phénylpropylique pur. On peut aussi, après s'être débarrassé de l'aldéhyde, isoler l'alcool tout à fait pur par l'intermédiaire de son ester borique.

Constantes de l'alcool, $É_{12}$ 117°; n_D^{16} 1,5270; d_4^{18} 1,0017; R_D calculé 41,68; trouvé 41,74; phényluréthane F 47°; éther tritylique 81°.

Constantes de l'aldéhyde, $É_{12}$ 97,5-98°; n_D^{16} 1,5230; d_4^{17} 1,0139; R_D calculé 40,17; trouvé 40,34; dinitro-2.4 phénylhydrazone F 158-159°.

Dans le produit hydrogéné à 100-105° on trouve, à la distillation, une faible fraction de tête, $É_{14}$ 108-109°, ce qui pourrait correspondre à la présence d'un peu de cyclohexylpropanol. Mais surtout on trouve une portion de queue, $É_{14}$ 200°, qui pourrait être un produit de doublement de la molécule analogue à ceux déjà signalés par P. Mastagli ([11]).

Conclusion. — Par hydrogénation sélective au moyen du nickel Raney, nous avons pu suivre la saturation progressive de l'aldéhyde cinnamique, séparer l'un de l'autre l'aldéhyde saturé et l'alcool saturé, et enfin déterminer la température optimum de préparation du phénylpropanol qui n'avait pas encore été obtenu quantitativement par cette voie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions moléculaires par déshalogénation au cours de l'action de* $IMgCH^3$ *sur les chloro-*3 *décalones-*2. *Obtention de quatre méthyldécalones (sans régression de cycle) et de trois acétylhexahydro-indanes (avec régression de cycle).* Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Georges Tsatsas**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous fut parmi les premiers, avec Godchot ([1]), à signaler la régression de cycle qui se produit lorsqu'on fait réagir les organomagnésiens sur les chlorocyclanones. M. Tiffeneau ([2]) en a ultérieurement précisé le mécanisme semipinacolique, non seulement en ce qui concerne la migration d'un chaînon du cycle entraînant la régression, mais aussi pour la réaction qui peut accompagner la précédente et qui consiste dans la migration du radical de l'organomagnésien avec formation d'une alcoylcyclanone sans modification de cycle.

([10]) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 728.
([11]) *Ann. Chim.*, 11e série, 10, 1938, p. 310.

([1]) M. Godchot et Mlle G. Cauquil, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 375.
([2]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1284; Tiffeneau et Tchoubar, *ibid.*, 198, 1934, p. 1941; Tiffeneau et Mlle S. Le Tellier, *ibid.*, 216, 1943, p. 856.

Il était intéressant d'appliquer cette réaction à des polycyclanones, notamment aux *cis* et *trans* décalones, de manière à obtenir, par régression de cycle, l'acétylhexahydroindane dont la connaissance doit présenter un certain intérêt au point de vue de la diastéréoisomérie.

Théoriquement on peut s'attendre à ce que cette déshalogénation magnésienne se comporte comme dans les cas analogues.

D'une part on doit obtenir sans régression de cycle, mais par migration du méthyle, deux paires de cétones, chaque paire (I_a), (I_b) et (II_a), (II_b) correspondant aux deux paires de chlorodécalones initiales, les chloro-3 décalone-2 *trans* (I_1) et (I_2) et les chloro-3 décalone-2 *cis* (II_1) et (II_2)

CO, C—H, H—C, Cl—C—H — (I_1)
CO, C—H, H—C, H—C—Cl — (I_2)
CO, H—C, H—C, H—C—Cl — (II_1)
CO, H—C, H—C, Cl—C—H — (II_2)

CO, C—H, H—C, CH^3—C—H — (I_a)
CO, C—H, H—C, H—C—CH^3 — (I_b)
CO, H—C, H—C, H—C—CH^3 — (II_a)
CO, H—C, H—C, CH^3—C—H — (II_a)

D'autre part, comme on l'a dit plus haut, il doit pouvoir se former par régression de cycle, c'est-à-dire par migration d'un CH^2, les trois acétylhexahydroindanes théoriquement possibles : l'un (I_c) n'existant que sous une seule forme, l'autre (II_c) existant sous deux formes diastéréoisomères α et β

C—H, H—C, CH—Ac — (I_c)
H—C, H—C, Ac—C—H — ($II_{c\alpha}$)
H—C, H—C, H—C—Ac — ($II_{c\beta}$)

Nous avons précisément pu, en effectuant ces deux réactions, sans isoler toutefois les chlorhydrines intermédiaires, obtenir les sept cétones ci-dessus dont les quatre formées sans régression de cycle ont été parfaitement identifiées, alors que pour les trois acétylhexahydroindanes, nous nous sommes bornés à constater la formation de bromoforme dans l'action de BrONa. D'après les proportions de chacune des cétones obtenues dans ces deux séries de réaction et en tenant compte de ce que, dans l'action des organomagnésiens sur les chlorocyclohexanones, il se forme environ deux fois plus de chlorhydrine *cis* que de *trans*, on peut en déduire que les chlorodécalones que nous

avons préparées pour les faire réagir sur $IMgCH^3$ étaient probablement constituées l'une, la *trans*, par un mélange à parties égales de deux isomères, alors que l'autre, la *cis*, devait renfermer sept fois plus de l'un des isomères que l'autre.

I. *Action de* $IMgCH^3$ *sur la chloro-3 décalone-2* trans. — La chloruration de la décalone-2 *trans* effectuée suivant Favorsky, donne un mélange de chloro-3 décalone-2 *trans* (I_1) et (I_2) $É_{17}$ 160-163°, F 92°, que nous avons soumis à l'action de $IMgCH^3$ dans l'éther absolu. Le complexe magnésien formé, on chasse la presque totalité de l'éther pour éliminer IMg et l'on décompose par l'eau. On obtient ainsi un mélange de plusieurs cétones ($É_{16}$ 112-122°) que l'on transforme en semicarbazone. Une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu, l'alcool à 95° et l'acétone permet de séparer *en quantités égales* trois semicarbazones F 207°, F 193° et F 117°; les deux premières ont été identifiées avec celles provenant de la méthylation directe de la décalone-2 *trans* par ICH^3 en présence de NH^2-Na; la troisième donne par hydrolyse acide une cétone qui, traitée par BrONa, libère du bromoforme, c'est l'isomère (I_c).

II. *Action de* $IMgCH^3$ *sur la chloro-3 décalone-2* cis. — La chloro-3 décalone-2 *cis*, préparée suivant Favorsky et signalée par Cook et Lawrence [3], est un produit $É_{16}$ 159-163° (F vers 108°); c'est un mélange de stéréoisomères (II_1) et (II_2). Sur ce mélange nous avons fait réagir $IMgCH^3$ dans les mêmes conditions que ci-dessus; on a un liquide ($É_{20}$ 115-125°) contenant diverses cétones que l'on transforme en semicarbazones. Une série de cristallisations fractionnées nous ont donné : une partie de semicarbazone F 237-238°; deux parties F 210°; sept parties F 195° et quatorze parties F 166°.

Les semicarbazones F 210 et 166° proviennent des deux méthyl-3 décalones-2 stéréoisomères (II_a) et (II_b); elles sont identiques à celles obtenues à partir des cétones provenant de la méthylation à l'amidure de la décalone-2 *cis*. Quant aux semicarbazones F 237 et 195°, leur hydrolyse a fourni deux cétones qui donnent du bromoforme quand on les traite par BrONa; il s'agit donc des deux acétylhexahydroindanes ($II_{c\alpha}$) et ($II_{c\beta}$).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés halogénés sur les magnésiens aromatiques en présence de chlorure ferrique.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Paul Mottez**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'action d'un dérivé halogéné RX sur un magnésien R'MgX varie suivant la structure de R et R' : il peut y avoir soudure des deux radicaux avec formation de R — R' ou de R — R et R' — R', ou *dismutation*, un atome d'hydrogène quittant un radical pour se fixer sur un autre et donner les carbures RH, R'H et les éthyléniques correspondants. Un échange fonctionnel entre halogénure et magnésien peut encore venir compliquer l'allure de la réaction.

La vitesse varie beaucoup avec la structure de R et R' et *le plus souvent elle est très lente*. Nous avons cherché à catalyser la réaction par différents chlorures : les chlorures mercurique, stannique, chromique, le chlorure d'aluminium n'ont qu'une action peu marquée; par contre *le chlorure ferrique est un puissant catalyseur même à l'état de traces*.

---

(3) *Chem. Soc. Lond.*, 1937, p. 817.

Voici, à titre d'exemple, les temps nécessaires pour que disparaisse 25 % et 50 % du magnésien du bromobenzène opposé aux halogénures de butyle normal ($T = 0°$, $C = 0,6\,N$ pour le magnésien et l'halogénure, $C = 0,0005\,N$ pour $FeCl^3$, soit une molécule de $FeCl^3$ pour 1200 de magnésien et d'halogénure).

	30 %.	50 %.
Chlorure.............	130 heures	
Bromure.............	20 minutes	7h.40
Iodure..............	10 »	3h.30

Avec le bromure, dans les mêmes conditions, *mais en l'absence de* $FeCl^3$ *il n'y a aucune réaction mesurable même au bout de* 15 *jours*. Ceci montre combien est grande l'activité du catalyseur.

Il se forme ainsi une quantité importante de *n*-butylbenzène, aussi avons-nous cherché à généraliser ce résultat et à mettre au point *une méthode d'introduction des radicaux aliphatiques dans les noyaux* aromatiques.

Voici le mode opératoire suivi : On fait une solution de $FeCl^3$ sublimé dans l'éther anhydre; on en introduit un peu dans le magnésien (0,5 % en mol); il se fait aussitôt, par une réaction bien connue ([1]), du diphényle et du fer qui reste en solution colloïdale. On ajoute peu à peu l'halogénure, en agitant et refroidissant dans la glace.

L'introduction terminée, on achève la réaction, s'il y a lieu, en portant à l'ébullition, pendant un temps variable suivant le cas. On s'assure par un titrage à l'iode ou à l'acide sulfurique qu'il ne reste plus de magnésien.

Par décomposition du magnésien et distillation des produits formés, on a obtenu :

Magnésien.	Bromure.	Carbure R—R'.	Rendement %.
Bromobenzène...........	éthyle	E= 136°	52
»	*n*-propyle	158-159	52
»	isopropyle	151-153	55
»	*n*-butyle	178-180	57
»	isobutyle	169-170	50
p-bromoanisol...........	éthyle	193-194	58
Bromure de benzyle......	*n*-propyle	178-180	53
»	isopropyle	169-170	30
»	isopropyle	261-263	47
»	*n*-butyle	280-282	50
β-bromonaptalène........	*n*-propyle	277-279	32

Cette méthode de synthèse s'applique aux halogénures primaires et secondaires de série grasse. Toutefois le bromure et l'iodure de méthyle font exception : avec C^6H^5MgBr on a formation d'éthane, de diphényle et seulement 7 % de toluène; le rendement en dérivé méthylé augmente quand la

---

([1]) Voir en particulier CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, **47**, 1930, p. 1131.

soudure des deux radicaux aromatiques est rendue difficile par empêchement stérique : il passe, de 22 °/₀ pour le β-bromonaphtalène, à 50 °/₀ pour l'α- et à 70 °/₀ pour le 9-bromoanthracène.

Le radical introduit conserve sa structure : le bromure de propyle donne du propyl et non de l'isopropylbenzène, comme le montrent le point d'ébullition du carbure et le point de fusion du produit de condensation avec l'anhydride phtalique F 123° au lieu de 130° pour l'isopropylbenzène. Dans le cas de l'isobutylbenzène, dont le point d'ébullition est très voisin de celui du pseudobutylbenzène, nous avons vérifié que le corps obtenu agit rapidement sur le brome à la lumière, ce qui ne donne pas le pseudo-butylbenzène ([2]); nous avons de plus fait le produit de condensation avec l'anhydride phtalique (F 119° au lieu de 132° pour le tertiaire).

Cette méthode de synthèse échoue quand il s'agit de condenser un radical tertiaire sur le noyau aromatique : il y a dismutation et formation de carbures éthylénique, saturé et diarylique : ainsi, par action du bromure de pseudo-butyle sur le magnésién du bromobenzène, on a 80 °/₀ de diphényle; on obtient de même des rendements de 80 °/₀ en di *p*-tolyle, 62 °/₀ en di *p*-anisyle.

Enfin nous avons vérifié que l'on peut également obtenir ces corps symétriques, ainsi qu'on le savait déjà ([3]) par action d'un halogénure aromatique sur son magnésien : rendement en diphényle 61 °/₀, en dianisyle 56 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés du composé de fixation du chlorure de benzyle sur la thiourée.* Note de MM. **Joseph Bougault** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Werner ([1]) a montré que la thiourée fixe quantitativement le chlorure de benzyle pour donner un composé de la forme

$$Cl^{-}\left[Ar.CH^2S-C\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix}\right]^{+}.$$

Cette réaction a été depuis étendue aux sels d'alcoyles en général, y compris les oxalates et les sulfocyanures ([2]).

Nous envisagerons seulement dans cette Note le composé résultant de la combinaison du chlorure de benzyle avec la thiourée, que Donleavy ([3]) a récemment proposé pour caractériser les acides organiques.

([2]) Schramm, *Monatsh. für Chemie*, 9, 1888, p. 617.

([3]) Michaïlenko et Sassypkina, *J. Phys. Ch. Russe*, 53, 1921, p. 343; Kharasch et Fields, *Centr. Blatt.*, I, 1942, p. 2000.

([1]) *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 283.

([2]) Taylor, *J. Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 650.

([3]) *Am. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1004.

Lorsqu'on chauffe en milieu alcoolique parties équimoléculaires de chlorure de benzyle et de thiourée, le produit qui précipite par refroidissement peut se révéler sous deux formes, l'une fondant à 146°, l'autre à 172°.

Werner et, plus tard, Donleavy n'obtinrent que rarement la forme F 146°, de laquelle ils passèrent facilement à la forme F 172° en dissolvant la première dans l'alcool bouillant et en amorçant la cristallisation avec quelques cristaux de la seconde.

Contrairement à ces auteurs, nous avons toujours obtenu la forme F 146°, à partir de laquelle on peut passer quantitativement à la forme F 172° en la chauffant au bain d'huile à 150° pendant quelques minutes.

Inversement, nous passons aisément de la forme F 172° à la forme F 146° par l'intermédiaire du bicarbonate. Ce composé s'obtient quantitativement par double décomposition entre parties équimoléculaires de l'un ou l'autre des composés F 146° et 172° et le carbonate acide de sodium

$$Cl^- \left[Ar\,CH^2S{-}C{\lt}{}^{NH^2}_{NH^2} \right]^+ + CO^3HNa \rightarrow CO^3H \left[Ar\,CH^2S{-}C{\lt}{}^{NH^2}_{NH^2} \right] + ClNa.$$

Ce bicarbonate dissous dans l'acide chlorhydrique concentré donne naissance au composé F 146°.

Le bicarbonate de S-benzylthiourée fond à 105°; il est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante qui le décompose rapidement en gaz carbonique, benzylmercaptan et dicyandiamide (F 211°), identifiée avec la dicyandiamide préparée à partir de la cyanamide selon la technique indiquée par Söll et Stulzer (¹)

$$2\,CO^3H \left[Ar\,CH^2S{\lt}{}^{NH^2}_{NH^2} \right] \rightarrow 2\,CO^2 + 2\,OH^2 + 2\,Ar\,CH^2SH + NH^2\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NHCN.$$

La stabilité de ce bicarbonate nous a engagés à préparer des sels acides de la S-benzylthiourée, en vue de vérifier s'ils étaient plus stables que les sels neutres obtenus par Donleavy (*loc. cit.*) en milieu alcoolique.

Par double décomposition en milieu aqueux entre le chlorure de S-benzylthiourée et le sel acide d'un diacide organique, nous avons obtenu des sels acides stables très peu solubles dans l'eau, possédant un point de fusion net et caractéristique généralement.

Les sels suivants ont été préparés et analysés :

		F.			F.
Bicarbonate	($C^9H^{12}O^3N^2S$).	105°	Maléate acide	($C^{12}H^{14}O^4N^2S$).	186°
Oxalate acide	($C^{10}H^{12}O^4N^2S$).	220	Diméthylglutarate acide	($C^{15}H^{22}O^4N^2S$).	194
Succinate acide	($C^{12}H^{16}O^4N^2S$).	176	Phtalate acide	($C^{16}H^{16}O^4N^2S$).	152

(¹) *Ber. d. chem. Ges.*, **42**, 1909, p. 4533.

Constitution du chlorure de S-benzylthiourée. — Plusieurs formules ont été proposées pour représenter ce composé et d'une façon plus générale les produits de fixation des halogénures d'alcoyles sur la thiourée

$$\underset{\substack{|\\ X}}{R.S}=C\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix} \qquad R.S-\underset{\substack{|\\ X}}{C}\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix} \qquad R.S-C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH^3X\end{matrix}$$

Forme sulfonium. Forme carbonium. Forme ammonium.

La plus probable paraît être la forme sulfonium, bien qu'aucune preuve directe de son existence n'ait encore été fournie.

L'existence des deux composés F 146° et 172°, dont il a été précédemment question, a même été interprétée par Werner (*loc. cit.*) comme la représentation des deux formes sulfonium et ammonium.

L'action du N-dichlorocarbamate de méthyle $Cl^2N.CO^2CH^3$, sur l'un ou l'autre des composés F 146° et 172° en solution aqueuse à 10 %, fournit, avec un rendement supérieur à 95 %, le chlorure de l'acide benzylsulfonique.

$$ArCH^2.\underset{\substack{|\\ Cl}}{S}=C\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix}+2O \rightarrow ArCH^2SO^2Cl.$$

Ce fait remarquable constitue un argument en faveur de la forme sulfonium et montre d'autre part que les deux composés F 146° et 172° représentent deux états de polymorphie.

Ce mode de formation assez inattendue d'un chlorure d'acide en milieu aqueux constitue, à notre connaissance, la meilleure méthode de préparation du chlorure de l'acide benzylsulfonique.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Stéréogramme représentant toutes les fumées hydrogénées sèches d'un combustible donné.* Note de M. **Marcel Véron**, présentée par M. Albert Portevin.

Supposons que tout le combustible passe dans les fumées, et que les combustions et dissociations restent leurs seules sources [1].

Nommons v les volumes partiels, F le volume total de fumées, A le volume d'air comburant, tous rapportés aux conditions normales et à l'unité de masse du combustible, en les affectant de l'indice zéro quand ils concernent spécialement la combustion neutre, à laquelle on réfère l'excès ou le défau d'air $e=(A-A_0)/A_0 \gtrless 0$.

Entre les *sept* facteurs variables $v_{CO^2+SO^2}$, v_{O^2}, v_{CO}, v_{H^2}, v_{N^2}, F et A ou e, qui caractérisent entièrement une fumée, existent *quatre* relations

$$v_{CO^2+SO^2}=(v_{CO^2})_0-v_{CO}; \qquad v_{O^2}=\frac{1}{2}(v_{CO}+v_{H^2})+0,208\,e\,A_0;$$

$$F=v_{CO^2+SO^2}+v_{O^2}+v_{CO}+v_{H^2}+v_{N^2}=F_0+eA_0+\frac{1}{2}(v_{CO}+3v_{H^2}),$$

(1) Cette Note généralise une Note antérieure (*Comptes rendus*, 214, 1942, pp. 426-428).

où A_0, F_0 et $(v_{CO^2})_0$, fixes, sont connus une fois pour toutes, d'après l'analyse élémentaire du combustible.

Trois des facteurs variables énumérés, ou de leurs combinaisons distinctes, suffisent donc à définir entièrement une fumée. On retiendra les teneurs en $O^2(\omega)$ et en $CO^2 + SO^2(\alpha)$, ainsi que le rapport (φ) des teneurs en $H^2(\eta)$ et en $CO(\beta)$

$$\omega = 100\frac{v_{CO^2}}{F},\quad \alpha = 100\frac{v_{CO^2+SO^2}}{F},\quad \varphi = \frac{v_{H^2}}{v_{CO}} = \frac{\eta}{\beta},\qquad \text{avec } \eta = 100\frac{v_{H^2}}{F},\quad \beta = 100\frac{v_{CO}}{F}.$$

Portées le long de trois axes $O\omega$, $O\alpha$ (horizontaux) et $O\varphi$ (vertical), ces trois variables engendreront un espace dont chaque point figurera une fumée hydrogénée possible du combustible considéré, et une seule. Les fumées offrant une valeur commune d'un des facteurs restants, ou tout autre caractère commun pris comme paramètre, seront reliées par des surfaces inscrites dans cet espace; celles offrant deux propriétés communes seront reliées par des lignes tracées sur ces surfaces.

Les surfaces d'égale teneur en CO, β, régies par l'équation

$$\alpha = \alpha_0 - \left[1 - \frac{\alpha_0}{2}\left(\frac{1+\varphi}{20,8} - \frac{1+3\varphi}{100}\right)\right]\beta - \frac{\alpha_0}{20,8}\,\omega,\qquad \text{où}\qquad \alpha_0 = \frac{(v_{CO^2+SO^2})_0}{1},$$

forment un faisceau de plans obliques qui se coupent tous sur une droite horizontale commune D située à l'intersection du plan vertical $\mathcal{V}$ d'équation $\alpha = \alpha_0(1 - \omega/20,8)$ et du plan horizontal $\mathcal{H}_1$ dont la cote φ_1 annule le coefficient de β ($\varphi_1 \sim 3,2$ pour $\alpha_0 \sim 20,8$). Le plan $\beta = 0$, seul vertical, se confond avec $\mathcal{V}$; le plan $\beta = \beta_1$, tel que $1/\beta_1 = (1/\alpha_0) - [0,792/(2 \times 20,8)]$, passe par O; les autres plans sont intermédiaires. Leurs traces dans chaque plan horizontal sont des droites parallèles à D, équidistantes pour des valeurs de β régulièrement espacées.

Les surfaces d'égale teneur en H^2, $\eta = \varphi\beta$, forment un faisceau de cylindres hyperboliques asymptotes aux plans orthogonaux $\varphi = 0$ et $\mathcal{V}'(\eta)$, ceux-ci parallèles à $\mathcal{V}$. Ils se coupent tous sur D. La surface $\eta = 0$, seule plane, se confond avec $\mathcal{V}$. Leurs génératrices dans chaque plan horizontal sont des droites équidistantes parallèles à D.

Les surfaces d'égal excès ou défaut d'air, e, régies par l'équation

$$\frac{2\omega + (1+\varphi)\alpha}{1 - \dfrac{1+3\varphi}{1+\varphi}\dfrac{\omega}{100}} = \frac{(1+\varphi)\alpha_0 + 2.20,8\,r_0 e}{1 + \left(1 - 0,208\dfrac{1+3\varphi}{1+\varphi}\right)r_0 e},\qquad \text{où}\qquad \alpha_0 = 100\frac{(v_{CO^2+SO^2})_0}{F_0}\quad \text{et}\quad r_0 = \frac{A_0}{F_0},$$

forment un faisceau de conoïdes du 2e ordre à plan directeur horizontal, dont les axes, verticaux, sont dans le plan $\mathcal{V}$ et dans des plans $\mathcal{V}''(e)$, d'équation $\alpha = \alpha_0/(1 + er_0)$. Ils se coupent tous sur D et sur une hyperbole directrice unique H, située dans le plan vertical $\mathcal{V}'''$ d'équation $\alpha = 100 - 3\omega$ [2],

[2] Après avoir fait le calcul numérique des coordonnées des nœuds du faisceau d'égal e pour $\varphi = 0$, $0,5$ et 1, M. M. Brunet a déjà constaté leur alignement sur le diagramme plan d'Ostwald.

rencontrant D dans le plan $\mathcal{H}_1$ et plaçant ses asymptotes dans les plans orthogonaux $\alpha = 0$ et $\varphi = -1/3$. Leurs génératrices dans chaque plan horizontal sont des droites concourant toutes au point de H qui a pour coordonnées $[\varphi, \omega = 100(1+\varphi)/(1+3\varphi), \alpha = -200/(1+3\varphi)]$, et de plus en plus voisines pour des valeurs de e régulièrement croissantes.

Chaque surface d'égale η ou e ne figurant dans l'espace positif que par l'une de ses deux nappes, aucune ambiguïté n'est possible.

φ s'élevant à partir de o, les lignes de chaque famille (β, η, e etc.) se rapprochent pour se confondre avec D au niveau de $\mathcal{H}_1$; au-dessus, elles se séparent en ordre inverse. La droite des combustions théoriques $e = 0$, glissant sur et tournant autour de son axe ($\omega = \beta = 0$), s'éloigne du plan $\omega = 0$ des combustions réductrices pour se coucher sur le plan $\beta = \eta = 0$ ($\mathcal{V}$) des combustions oxydantes, qu'elle atteint et dépasse au niveau de $\mathcal{H}_1$: le champ mi-réducteur $e < 0$ s'ouvre donc d'abord aux dépens du champ mi-oxydant $e > 0$, leur angle total au sommet restant constant et égal à *arc tang* $20,8/\alpha_0$ pour $0 \leq \varphi \leq \varphi_1$.

L'indétermination de φ pour $\beta = \eta = 0$ est sans conséquence, α, ω, e ayant ensemble les mêmes valeurs quel que soit φ dans le plan $\mathcal{V}$.

Le stéréogramme ainsi défini peut être matérialisé, soit par les surfaces qu'on a décrites, soit, et plus commodément, par leurs coupes horizontales. Il permettra les mêmes opérations que le diagramme d'Ostwald (plan $\varphi = 0$), mais transposées ici dans le cas plus général, sinon plus courant, où les fumées contiennent de l'hydrogène libre : contrôle de leurs analyses par la concordance des 4 teneurs mesurées; prévision d'une des teneurs (η) connaissant les 3 autres; lecture directe des excès ou défauts d'air, des chaleurs latentes, sensibles, totales etc.

GÉOLOGIE. — *Les relations du bassin de Paris et du bassin aquitanien pendant le Lias.* Note de M. **René Abrard.**

Ainsi que l'a indiqué J. Welsch ([1]), le Lias est une période d'affaissement pour le détroit du Poitou et la Gâtine, mais peu de précisions ont été apportées sur le moment où s'est effectuée l'ouverture du détroit, certains auteurs pensant qu'elle était réalisée à l'Hettangien, d'autres, parmi lesquels E. Haug ([2]), admettant qu'au début du Lias moyen il n'existait encore aucune communication par cette voie entre le bassin de Paris et celui d'Aquitaine.

La répartition des dépôts rhétiens, très discontinus, ne fournit guère d'arguments, mais il paraît à peu près certain qu'un littoral continu s'étendait du bord SE du Massif Central à la Vendée. On ne peut baser non plus une opinion sur l'Hettangien, si ce n'est que son absence sur le bord nord du seuil fait penser que le détroit n'était pas encore ouvert.

([1]) *Bull. Soc. Géol. France*, 4e série, 3, 1903, p. 852.

([2]) *Traité de Géologie*, p. 965.

La répartition des faciès du Sinémurien est par contre très instructive. Cet étage n'est représenté d'une manière certaine sur le bord sud qu'auprès de Niort, par la « caillebotine » à *Arrietites Conybeari*, et d'une manière dubitative par des calcaires jaunâtres sans fossiles, compris entre l'Hettangien et le Charmouthien. L'absence du faciès classique « calcaire à Gryphées arquées », qui représente partout l'étage dans le bassin de Paris, est un argument très fort en faveur de la non ouverture du détroit jusqu'au delà du Sinémurien. L'amenuisement, puis la quasi disparition des couches du Lias inférieur d'E en W le long du bord nord du Massif Central, et du N au S le long du Massif armoricain militent en faveur de cette opinion.

Après cette période la transgression sur les terrains anciens en voie d'affaissement a commencé dès la fin du Lias inférieur, ainsi que l'atteste la présence à Saint-Vincent-Sterlange, dans le bassin d'effondrement de Chantonnay, de couches à *Ægoceras planicosta*, espèce habituellement lotharingienne. Cette transgression venue du S s'est accentuée au cours du Toarcien qui, à Thouars, au N du seuil du Poitou, repose directement sur le massif ancien; pour le démontrer, il faut prouver que le Lias supérieur de la bordure N du seuil dépend du bassin aquitanien et ne représente pas une avancée vers le SW de la mer du bassin de Paris. Nous allons nous y essayer.

Si l'on fait une comparaison entre le Lias supérieur du bassin aquitanien et du seuil du Poitou d'une part, et celui du bassin de Paris d'autre part, on constate une différence très importante, portant sur le fait que, dans la première région, les faciès marneux du Toarcien se poursuivent jusque dans les deux premières zones de l'Aalenien, la continuité de sédimentation étant complète, tandis que dans la seconde les formations calcaires presque littorales avec surfaces corrodées et lacunes par ravinement caractérisent l'Aalenien dès sa base (Normandie, Lorraine etc.).

En effet, dans le seuil du Poitou et le bassin aquitanien, au Toarcien supérieur marneux succèdent des marnes plus ou moins schisteuses à *Dumortieria radians* et *Catulloceras Dumortieri*, que suivent des marnes bleues ou des marnes sableuses jaunes à *Pleydellia aalense* desquelles on peut quelquefois séparer un niveau à *Lioceras opalinum* qui forme le passage aux faciès calcaires qui vont représenter les zones aaléniennes supérieures. Il y a donc, ainsi que l'a signalé Ph. Glangeaud (³), continuité entre le Lias et le Bajocien sans aucun vestige d'émersion.

Ce régime, qui s'étend au bord nord du seuil du Poitou, est totalement différent de celui du bassin de Paris, et Haug en avait été frappé; on le retrouve dans les Causses, où le faciès des marnes bleues se poursuit également dans les deux premières zones de l'Aalenien et où il y a ensuite passage insensible au Bajocien par apparition de couches de plus en plus calcaires. Nous en

(³) *Bull. Serv. Carte Géol. France*, 8, n° 50, 1895, p. 71.

concluons que, bien que situé géographiquement dans le bassin de Paris, *le Lias supérieur de la région de Thouars est d'origine méridionale et transgressif du S vers le N;* il ne représente en aucune manière une avancée vers le SW de la mer du bassin de Paris.

L'amincissement des dépôts liasiques d'E en W en bordure nord du Massif Central, l'allure régressive du Toarcien supérieur et de l'Aalenien inférieur, dans les affleurements du bassin de Paris les plus rapprochés vers le N (Maine-et-Loire, Mayenne [4]), viennent à l'appui de cette manière de voir.

Au Toarcien, la transgression venue du S et qui au Lotharingien moyen avait déjà recouvert en partie la Vendée, s'est fortement accentuée, débordant largement sur les terrains anciens et empiétant largement sur le SW du bassin de Paris, y rejoignant une mer qui ne s'est avancée que d'une manière hésitante. La répartition des marnes à *Posidonomyes* du Toarcien inférieur, développées dans les Causses, et aux environs de Figeac, atteignant la Charente vers le Nord, mais n'allant pas au delà, confirme que c'est vers le Sud, en zone plus profonde, qu'il faut rechercher le point de départ de la transgression du Lias supérieur du bassin d'Aquitaine.

SÉISMOLOGIE. — *Amplitude verticale des ondes microséismiques dans des stations de sous-sols variés.* Note de M. **Pierre Bernard**, présentée par M. Charles Maurain.

On sait que les variations d'amplitude de la houle terrestre, plus généralement, mais assez improprement, appelée *agitation microséismique*, sont simultanées dans des stations même très éloignées [1], mais l'importance de ces variations est très différente d'une station à l'autre. J'ai cherché à préciser ces différences à l'aide d'un séismographe du type *faux Galitzine* [2] dont les enregistrements sont comparables à ceux du Galitzine vertical de l'Observatoire du Parc Saint-Maur. Les expériences ont eu lieu successivement :

1° A l'Observatoire de Chambon-la-Forêt (Loiret), du 30 mai au 8 juin 1943. L'amplitude de l'agitation microséismique est en ce point nettement supérieure à celle du Parc Saint-Maur : pour les 10 jours d'observation, le rapport des amplitudes est de 1,47 (moyenne de 204 mesures), les périodes du mouvement étant les mêmes dans les deux stations pour l'ensemble de la série ($4^s,9$ à Chambon, $5^s,0$ à Saint-Maur).

D'assez nombreux séismes ont d'autre part été enregistrés au cours de cette décade; l'amplitude des ondes longues est plus petite à Chambon qu'à Saint-Maur, le rapport moyen des amplitudes (14 mesures avec période moyenne

(4) A. Bigot, *Bull. Soc. Géol. France*, 5e série, **11**, 1941, p. 229.

(1) P. Bernard, *Thèse* et *Ann. Inst. Phys. Globe Paris*, **19**, 1941, p. 1.

(2) G. Grenet et J. Coulomb, *Ann. de Phys.*, 11e série, **3**, 1935, p. 322.

de 16^s,5) étant de 0,84. Pour les ondes préliminaires au contraire, les amplitudes de 6 *impetus* ou *emersio* sont égales ou supérieures dans l'une ou l'autre station, suivant les cas (rapport moyen 1,06).

2° A Saint-Michel-sur-Orge, du 16 au 26 août, puis du 21 au 25 septembre 1943. L'amplitude relative Saint-Michel : Saint-Maur prend dans différents intervalles de période les valeurs

Période moyenne (secondes)......	4,25	4,75	5,25	6,4
Rapport des amplitudes..........	0,92	0,97	1,09	1,72

Quelques tremblements de terre peuvent également être étudiés, et le rapport des amplitudes des ondes longues est, pour différents séismes, 1,09; 0,87; 1,23; 0,77; 1,06; 0,96, en moyenne 1,00. Pour un *impetus* nettement marqué du 24 septembre à 6^{h}51^m, ce rapport est 0,96.

3° A Chambly (Oise), du 16 au 27 novembre 1943, l'amplitude de l'agitation se trouve nettement inférieure à celle du Parc Saint-Maur : elle prend les valeurs relatives 0,87; 0,85; 0,78 pour des périodes moyennes respectivement de 4^s,31; 5^s,47; 6^s,51.

On peut encore comparer les ondes séismiques proprement dites : l'amplitude des ondes longues est à Chambly plus grande qu'à Saint-Maur (rapport 1,20) et les premiers *impetus* du grand séisme turc du 26 novembre donnent un rapport de 0,99.

En résumé, l'amplitude verticale de l'agitation microséismique mesurée simultanément en différents points du Bassin de Paris augmente du Nord au Sud, étant, pour les périodes comprises entre 5 et 6 secondes, proportionnelle aux nombres ci-après : Chambly, 0,85; Saint-Maur, 1,00; Saint-Michel, 1,09; Chambon, 1,47. Il semble que l'interprétation de ces différences doive être cherchée dans la structure géologique du Bassin Parisien. D'après les recherches théoriques de A. W. Lee ([3]), l'agitation est d'autant plus forte que l'épaisseur des terrains sédimentaires au-dessous de la station est plus grande. Or les forages profonds du Bassin de Paris ([4]) ont donné, pour la couche des sables verts du crétacé moyen à laquelle ils s'arrêtent généralement, les profondeurs suivantes : à Chambly 480^m (par interpolation entre les sondages de l'Isle Adam et d'Auteuil); à Vincennes 585^m; à Viry-Châtillon 670^m; à Sully-sur-Loire 330^m. Ces profondeurs se classent bien, pour les emplacements situés près de Paris ([5]), dans le même ordre que l'amplitude relative de l'agitation

---

([3]) *Monthly Notices of R. A. S. Geophys. Suppl.*, 3, II, mai 1932, p. 83.

([4]) P. Lemoine, R. Humery et R. Soyer, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, nouv. série, 11, 1939, p. 1.

([5]) A Chambon la couche albienne des sables verts est plus proche de la surface qu'au centre du Bassin de Paris, mais il peut ne pas en être de même pour les couches sous-jacentes (crétacé inférieur et jurassique) car l'étage immédiatement superposé à l'albien, celui de la craie cénomanienne, présente une épaisseur de 117^m à Sully-sur-Loire, contre 77^m à Vincennes, alors que toutes les couches supérieures sont plus minces dans le premier sondage.

aux stations voisines, ce qui est qualitativement d'accord avec la théorie de A. W. Lee. Toutefois cette dernière donne, pour la composante verticale de l'agitation de période 2π secondes, une augmentation avec l'épaisseur des sédiments numériquement beaucoup plus faible que les variations du simple au double données par l'expérience. D'autres phénomènes physiques que l'action de stratifications horizontales illimitées doivent donc intervenir.

A cet égard il est assez remarquable que la décroissance d'amplitude de l'agitation du Sud au Nord corresponde à un éloignement de l'axe de l'anomalie magnétique du Bassin de Paris. Cette anomalie a été attribuée (6) à la remontée de matériaux basiques à la faveur des plissements hercyniens. Si les enregistrements de nouvelles stations viennent ultérieurement la confirmer, l'amplification de l'agitation au voisinage de cette crête basaltique serait analogue à l'action que les hauts fonds exercent sur la houle marine. Cette analogie s'ajoute aux relations étroites qui existent déjà entre la houle et l'agitation microséismique.

On doit encore retenir que l'amplitude verticale des ondes superficielles des séismes (ondes de Rayleigh) a varié en sens inverse de celle de l'agitation. La séparation bien tranchée des périodes des deux sortes d'ondes indique d'ailleurs qu'elles n'intéressent probablement pas les mêmes parties de l'écorce terrestre. Il n'est pas non plus surprenant que l'amplitude des ondes préliminaires ne paraisse pas affectée par la nature des couches d'âge géologique : se propageant par l'intérieur du globe, elles traversent ces dernières sous une incidence voisine de la normale et ne subissent donc leur influence que sur un trajet inférieur à leur longueur d'onde.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Processus de dédifférenciation dans le développement des racines adventives. Dédifférenciation des cellules non chlorophylliennes du liber.* Note (1) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Traitant du développement de racines sur les tiges de *Lycopersicum esculentum* Miller (2), nous avons précisé quelles sont les cellules remaniées et décrit la régression des éléments chlorophylliens. Nous étudierons maintenant l'évolution des cellules dépourvues de chloroplastes. Il s'agit de certaines cellules du parenchyme libérien, des cellules-compagnes des tubes criblés et des éléments de futurs tubes criblés non encore différenciés.

1° *La dédifférenciation des cellules non pigmentées du parenchyme libérien.* — Certaines files de cellules du liber sont composées de cellules à chondriome homogène, sans plastes différenciés, mais exclusivement constitué de mitochondries granuleuses et de courts bâtonnets. Dès les premières mitoses, les

(6) J.-P. Rothé, *Thèse* et *Ann. Inst. Phys. Globe Paris*, 15, 1936, p. 88.

(1) Séance du 20 mars 1943.

(2) *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 473 et 515.

chondriosomes se vésiculisent *réversiblement* comme dans les cellules péricycliques. Une région incolore apparaît au centre de beaucoup d'entre eux, puis se résorbe, et le chondriome reprend son aspect primitif. Ce fait traduit seul une première phase de dédifférenciation très réduite. La seconde phase, identique à celle des autres cellules du parenchyme libérien, est caractérisée par l'enrichissement du noyau en chromatine, son déplacement vers le centre de la cellule et le morcellement de la vacuole en éléments plus ou moins nombreux, selon l'abondance du cytoplasme.

2° *La dédifférenciation des futurs tubes criblés et des cellules-compagnes.* — Les tubes criblés différenciés restent passifs, puis dégénèrent lors de la formation des ébauches, mais les éléments très jeunes et les cellules-compagnes prolifèrent et deviennent méristématiques. Ces cellules ont souvent un appareil vacuolaire divisé en vacuoles sphériques plus ou moins volumineuses; leur chondriome, très particulier, est exclusivement constitué de mitochrondries granuleuses de forte taille, qui paraissent sur le point de se vésiculiser (*fig.* 1).

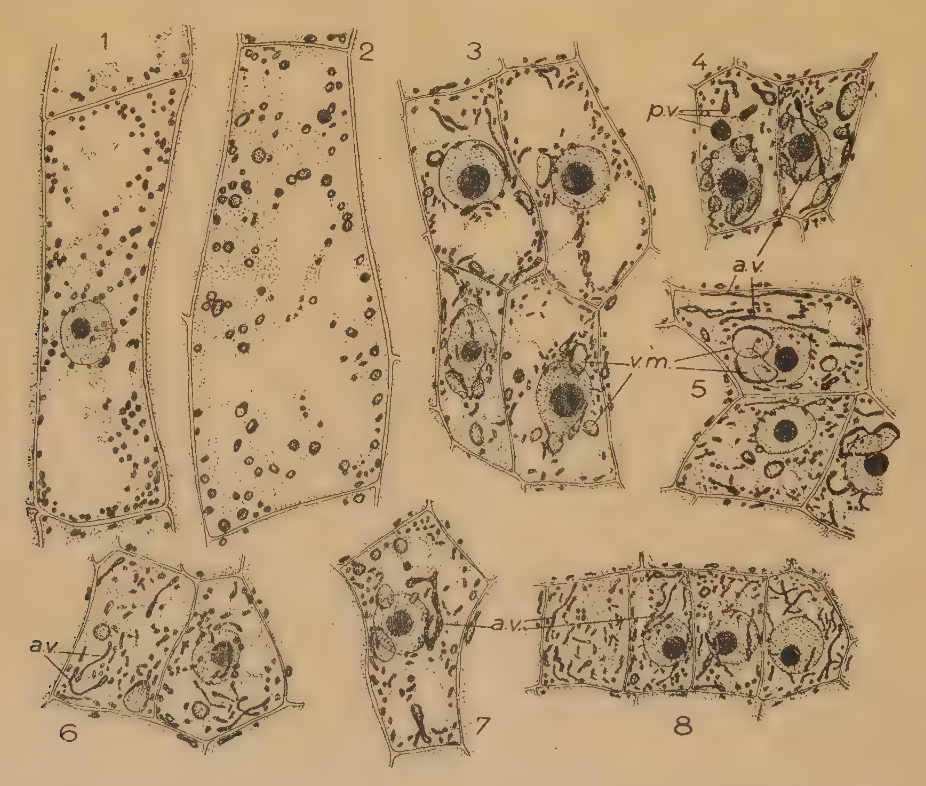


Fig. 1 : « *Cellule-compagne* » du liber normal. — Fig. 2 : Début de vésiculation des chondriosomes d'une « *cellule-compagne* ». — Fig. 3 : Segmentation des cellules-compagnes; accentuation de la vésiculisation de certains chondriosomes (*v. m.*). — Fig. 4 et 5 : Stades plus avancés : réduction des vacuoles, formation de précipités intravacuolaires (*p. v.*), début de régression des vésicules mitochondriales (*a. v.*). — Fig. 6 et 7 : Régression des vésicules mitochondriales. — Fig. 8 : Cellules méristématiques néoformées, où l'on reconnaît encore d'anciennes vésicules mitochondriales (*a. v.*).

Effectivement, la première phase de leur remaniement est caractérisée par une vésiculisation considérable de beaucoup de chondriosomes (*fig.* 2 et 3 *v. m.*),

leur substance colorable se distend et se déforme autour d'une inclusion chromophobe, dont nous n'avons pu préciser la nature, mais qui n'est certainement pas de l'amidon.

Au cours d'une seconde phase, on assiste à la régression des vésicules mitochondriales, qui se transforment peu à peu en longs chondriocontes épais (*fig.* 4 à 8 : *a. v.*). Ces derniers se segmentent et s'amincissent ensuite; ils se confondent finalement avec les chondriosomes qui n'ont pas subi de vésiculisation et l'ensemble se disperse en éléments nombreux et ténus (*fig.* 4 à 8).

Simultanément, le cytoplasme devient de plus en plus abondant et le volume des vacuoles se réduit peu à peu. Leur contenu forme dans les préparations des précipités colorables, en nombre croissant (*fig.* 4 à 8, *pv*). Le noyau, plus chromatique, prend une position centrale.

Les petites cellules ainsi constituées (*fig.* 8), avec leur noyau central, leur cytoplasme dense renfermant de petites vacuoles et de nombreux chondriosomes très fins, présentent les caractères de cellules méristématiques primaires. Elles sont agencées en cordons et contribueront à l'édification des raccordements conducteurs entre la tige et l'ébauche de racine adventive.

Ainsi, malgré les particularités dues aux différences de structure des cellules primitives, nous retrouvons, lors de la dédifférenciation des cellules non chlorophylliennes du liber, les deux phases que nous avons signalées à propos des cellules chlorophylliennes ([2]); mais la première, entraînant le retour à l'état méristématique secondaire, est écourtée par suite de l'absence de plastes différenciés, et l'essentiel de l'évolution correspond à la *seconde phase de dédifférenciation*, au cours de laquelle les cellules *passent de l'état cambial à l'état méristématique primaire*.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition des fruits de* Parinarium macrophyllum *Sabine*. Note de MM. **Antonio Sosa** et **Victor Plouvier**, présentée par M. Auguste Chevalier.

L'amande de *Parinarium macrophyllum* Sab. (= *P. senegalense* Perr. ex. DC.) contient une huile semi-siccative dont les propriétés voisines de celles de l'huile de bois (*Aleurites*) ont été étudiées en grande partie par Steger et van Loon ([1]). Nous apportons ici quelques données complémentaires sur la composition du fruit et de la graine, relatives notamment aux glucides, protides et diastases.

Le matériel que nous a procuré M. Aug. Chevalier provient du Sénégal et nous a été transmis en mai 1942. Les fruits sont d'abord privés de leur pulpe sèche, les coques très dures sont coupées à l'aide du coupe racines; chacune des deux loges est tapissée d'un feutrage épais brun d'aspect cotonneux (poils

---

([1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 53, 1934, p. 197.

endocarpiques) et contient une graine; parfois l'une des amandes étant avortée, la cavité correspondante est remplie de ces poils.

Le poids moyen d'un fruit est de 26^g (limites 6 à 67^g), celui d'une amande est d'environ 1^g. Relativement au poids total du fruit on a (%) : 54,5 de pulpe, 4,6 d'amande, 0,6 de poils et 40 de coque.

La pulpe séchée spontanément à l'air (13,9 % d'eau) renferme 0^g,32 de sucre réducteur (S. R.) libre, les coques 0^g,20 (et des traces de saccharose), les poils 0^g,38, l'amande 0^g,23 et il se forme 1^g,02 de S. R. sous l'action de l'invertine, l'indice de réduction enzymolitique trouvé correspondant à la présence de saccharose (méthode de Bourquelot).

Les poils endocarpiques contiennent (°/₀) 4,2 d'eau et 13 d'extrait éthéré correspondant aux lipides. Le tourteau déshuilé (77 °/₀) a une teneur en azote de 1,32 °/₀ (N insoluble dans l'acide trichloracétique = 82,6 °/₀ de l'azote total, ce qui correspond à une richesse de 6^g,8 de protides °/₀ de tourteau); la teneur en phosphore est de 0,21, en cendres de 2,84. On a pu isoler de ce tourteau une petite quantité d'une protéine (réactions semblables à celles obtenues pour l'amande).

L'amande contient (°/₀) 3,81 d'eau et 63 d'extrait éthéré (huile). Le tourteau déshuilé, représentant un tiers du poids, a une teneur en azote de 9,14 °/₀. Ce tourteau est plus riche en phosphore (1,42) et en cendres (7,4) que celui des poils. Nous avons isolé du tourteau d'amande une protéine : N 15,7; S 2,5 °/₀. La réaction xanthoprotéique correspondant à la présence de noyaux aromatiques (phénylalanine, tyrosine, tryptophane) est positive ainsi que la réaction furfurique de Liebermann et celle du soufre labile. Étant donné que l'N protéidique constitue les 95 °/₀ de l'azote total du tourteau et en tenant compte du facteur 6,37 déduit de la teneur en azote de la protéine purifiée, il résulte que ce tourteau, contrairement à certaines indications anciennes, est aussi riche en matières protéiques (55,2 °/₀) que par exemple celui de l'arachide (50-55 °/₀).

Le tourteau d'amandes délipidé traité par l'alcool donne, après évaporation de ce solvant, un extrait deux fois environ plus abondant que dans les poils (4,6 contre 2 °/₀). Cet extrait, en présence d'une petite quantité d'eau, laisse déposer une substance solide de saveur amère. Par ailleurs on n'a pu déceler dans l'amande des quantités appréciables d'amidon.

Quant à la vitamine C, il n'en existe que des traces dans les poils et dans l'amande à l'état sec ([2]). L'acide cyanhydrique, bien que fréquent dans beaucoup de graines de Rosacées ([3]), n'existe pas dans celle de *Parinarium*.

Nous avons mis d'autre part en évidence un certain nombre de diastases. En

---

([2]) Technique : SOSA, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 706; SOSA et SOSA-BOURDOUIL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 146.

([3]) PLOUVIER, *Thèse Fac. sc.*, Paris, 1941.

ce qui concerne les glucidases nous avons employé pour ces essais, le matériel délipidé par l'éther à froid, la présence de l'huile gênant considérablement l'activité de ces enzymes; cette activité est mesurée au bout de 2 jours, et, pour certains essais, de 11 jours de contact à 30° d'une solution à 1 % de glucide avec la poudre. Le sucre réducteur formé est dosé par la méthode de G. Bertrand et exprimé en milligrammes de glucose. On a ainsi obtenu les résultats suivants relatifs à l'action de 1^g de poudre fermentaire sur 100^{cm^3} de solution glucidique :

	Amande, au bout de		Poils endocarpiques
	2 jours.	11 jours.	(2 jours).
Saccharose	124	571	270
Maltose	10	146	0
Lactose	0	43	0
Tréhalose	438	–	229
Amidon	407	616	25
Lichénine	48	–	197
Salicoside	194	411	0

On peut donc conclure à la présence de saccharase (invertine), maltase, tréhalase, amylase, lichénase et salicase (β-glucosidase) dans l'amande. Les poils contiennent une saccharase et une lichénase plus active que l'amande, par contre la tréhalase et surtout l'amylase y sont beaucoup moins actives; la présence de β-glucosidase, de maltase et de lactase y est douteuse ou nulle. La pectase est absente dans les deux parties examinées.

D'autre part on a mesuré l'activité estérasique. Elle est nulle pour l'amande entière ou déshuilée; par contre elle est notable dans les poils où 210^{mg} d'acide butyrique sont libérés par 1^g de poudre fermentaire agissant sur le butyrate de méthyle, après 6 jours de contact à 30°.

Enfin il existe dans l'amande une peroxydase (coloration bleue intense en présence de teinture de gaïac et d'eau oxygénée); il n'y a pas de réaction avec la teinture de gaïac seule, donc pas d'oxydase directe; d'autre part l'acide ascorbique n'est pas sensiblement oxydé après 15 minutes de contact.

En résumé, à côté de l'huile de l'amande, qui a fait l'objet de recherches antérieures en vue d'applications industrielles, il existe, dans le *Parinarium* de petites quantités de sucre, une protéine abondante dans l'amande et un certain nombre de diastases, qui peuvent avoir un intérêt alimentaire.

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité des éthers de thymol.* Note de MM. **Fernand Caujolle**, **Claude Franck** et **Louis Girard**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

En vue d'étudier les propriétés pharmacodynamiques des éthers du thymol, nous avons préparé à l'état pur une série d'éthers oxydes mixtes du thymol $(CH^3)_1(C^3H^7)_4C^6H^3OR_5$, dans lesquels R est l'un des radicaux suivants :

méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, isoamyle et benzyle.

A l'exception des dérivés méthylique et éthylique, nous avons préparé tous ces éthers par condensation au bain-marie du thymolate de sodium dissous dans l'alcool à 95° avec le chlorure ou le bromure d'alcoyle correspondant. La réaction est assez lente et les rendements varient de 16,5 à 86 % de la théorie suivant les éthers-oxydes. Il est vraisemblable que la vitesse aurait été plus grande et les rendements meilleurs, si nous avions pu utiliser les iodures à la place des chlorures ou des bromures. Le produit brut de la condensation, privé par distillation de l'alcool et de l'excès d'halogénure d'alcoyle, est repris par de l'eau et de l'éther de pétrole. Après décantation la couche éthérée est soigneusement lavée à la soude aqueuse à 5 %, puis à l'eau pour éliminer les dernières traces de thymolate de sodium n'ayant pas réagi. L'éther de pétrole est chassé par distillation à la pression atmosphérique et le résidu est fractionné sous vide (6 à 12^{mm}). En dehors du produit principal, on ne recueille que des quantités insignifiantes de têtes et de queues.

Les dérivés méthylique et éthylique ont été préparés d'une façon presque analogue, mais en opérant en milieu aqueux et en utilisant les sulfates neutres de méthyle et d'éthyle à la place des halogénures.

Tous ces éthers à l'exception de l'oxyde mixte de thymyle et d'isobutyle avaient été déjà obtenus par divers auteurs, mais en général par des procédés différents du nôtre.

En dehors des deux premiers termes, les éthers du thymol sont peu connus; nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques constantes des produits très purs que nous avons préparés :

Éther	Point d'ébullition.	D à 15°.	n_D à 20°.	Solubilité dans l'alcool à 95°; solubles dans
propylique	104°,5-106°/ 7^{mm}	0,9178	1,4961	55 vol. à 17°,3
isopropylique	99 -100/ 7	0,9110	1,4927	25 17,2
butylique	126 -128/10	0.9116	1,4938	128 17,5
isobutylique	122 -126/11-12^{mm}	0,9138	1,4943	11 17,2
isoamylique	122 -127/6,5-7	0,9068	1,4920	159 17
benzylique	169 -170/7^{mm}	1,0133	1,5556	238 17,8

La toxicité de ces corps a été étudiée chez le chien anesthésié au chloralose par la méthode de perfusion intraveineuse lente, continue, poursuivie jusqu'à la mort, constatée par l'arrêt des battements cardiaques et enregistrée graphiquement; la durée des perfusions a toujours été comprise entre 25 et 30 minutes.

Nous avons déterminé dans ces conditions la dose léthale du thymol, utilisé en solution à 1^{g} pour 10$^{cm^3}$ dans l'huile d'Olives, comme avaient fait Busquet et Vischniac [1], et des éthers oxydes de thymol, utilisés en nature.

---

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 83, 1920, p. 1149.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs moyennes de six expériences réalisées pour chaque corps, ainsi que les valeurs les plus basses et les plus élevées (doses limites).

	Dose léthale (en g/kg) moyenne.	limites.		Dose léthale (en g/kg) moyenne.	limites.
Thymol (²)........	0,15	0,12–0,17	–	–	–
Méthylthymol,.....	1,85	1,46–2,31	–	–	–
Éthylthymol.......	1,13	0,97–1,39	–	–	–
Propylthymol......	1,92	1,54–2,09	Isopropylthymol...	0,55	0,39–0,75
Butylthymol.......	1,65	1,14–2,10	Isobutylthymol....	1,27	0,90–1,95
–			Isoamylthymol.....	0,30	0,23–0,29
Benzylthymol......	1,80	1,39–2,53	–		

Ces résultats précisent ceux de Busquet et Vischniac relatifs aux deux premiers éthers-oxydes; ils soulignent combien l'éthérification diminue considérablement la toxicité du thymol. En outre il est intéressant de noter l'influence de la ramification de la chaîne grasse sur la toxicité de l'éther : les dérivés normaux sont les moins toxiques.

HISTOPATHOLOGIE. — *Altérations nucléaires et cytoplasmiques observées dans les cellules épithéliales des glandes sous-maxillaires du Mulot* (Apodemus sylvaticus *L.*). Note (¹) de M. **Albert Raynaud** et Mme **Jeanne Raynaud**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'étude histologique des glandes sous-maxillaires de 53 mulots, provenant de captures effectuées à Vabre (Tarn), nous a permis de mettre en évidence dans ces glandes des lésions cellulaires fréquentes et de types variés : deux groupes principaux d'altérations peuvent être distingués :

1. *Lésions unicellulaires.* — Elles s'observent surtout dans les cellules des acini séreux, rarement dans les canaux collecteurs; les cellules altérées sont hypertrophiées (elles atteignent souvent 30$^{\mu}$ de diamètre et leur noyau 10 à 15$^{\mu}$); leur cytoplasme a perdu sa structure aréolaire; il est homogène et se colore d'une façon uniforme. Le noyau contient toujours une masse centrale, fortement éosinophile, entourée par un espace clair, qui s'étend jusqu'à la membrane nucléaire; la chromatine colorable est rare : seules, quelques travées sont identifiables au voisinage de la membrane (²); enfin, le cytoplasme de la plupart

(²) Nous avons déterminé, dans les mêmes conditions, la toxicité du carvacrol dont la dose léthale se trouve être 0,31 (0,18-0,49). Le simple déplacement de l'oxhydrile phénolique de 3 en 2 abaisse donc d'une manière notable la toxicité de la molécule : le carvacrol est deux fois moins toxique que le thymol.

(¹) Séance du 20 mars 1944.

(²) Certaines de ces cellules anormales contiennent 2, 3 ou 4 noyaux; tous ces noyaux ont alors la même morphologie; chacun d'eux renferme une grosse masse éosinophile centrale.

de ces cellules contient de nombreuses inclusions, se présentant sous forme de sphérules de 2 à 6$^{\mu}$ de diamètre.

Les affinités tinctoriales des divers constituants de ces cellules ont été examinées : la masse intranucléaire centrale se colore en rouge vif par la fuschine du Mallory, en bleu violacé par le Mann, en rose grenat par l'éosine; la réaction nucléaire de Feulgen est positive à son niveau, quoique moins intense que celle de la chromatine des noyaux normaux; sa teneur en acide thymonucléique est donc moindre que celle de la chromatine normale. Il se peut que cette masse intranucléaire représente une partie du matériel chromatinien nucléaire altéré, ayant subi une transformation chimique. Les inclusions sphérulaires observées dans le cytoplasme ne sont pas dissoutes par un séjour (de 24 à 72 heures) dans le Bouin ou le Zenker-formol-acide acétique, ni dans l'alcool éthylique et le toluène (après la fixation); elles ne se colorent pas par le réactif de Schiff sans hydrolyse préalable; après hydrolyse, la réaction de Feulgen leur donne une coloration rose violacée; elles contiennent donc de l'acide thymonucléique; l'agent qui a provoqué la lésion cellulaire semble avoir ainsi déterminé une altération nucléaire profonde, entraînant le passage, dans le cytoplasme, d'une partie des nucléines du noyau.

Ces lésions unicellulaires ont été observées chez 26 (17 ♂ et 9 ♀) des 53 mulots étudiés; elles sont rares chez les jeunes (1 cas sur 10) et présentes chez plus de la moitié des adultes. Ces lésions sont localisées aux glandes salivaires ; nous ne les avons rencontrées dans aucun des autres organes que nous avons examinés (foie, rate, pancréas, intestin, rein, testicules).

La nature de ces lésions n'a pas été déterminée; mais elles sont morphologiquement comparables à celles qui ont déjà été maintes fois décrites, dans les glandes salivaires de l'Homme et de quelques Rongeurs, sous la dénomination d'*inclusions nucléaires*; de nombreux auteurs ont montré que ces dernières étaient transmissibles et ont attribué leur apparition à l'action d'un virus filtrable ([2]); il est possible que ces lésions du Mulot soient également provoquées par un virus.

2. *Lésions pluricellulaires.* — Elles se présentent sous forme de plages de volumineuses cellules contiguës, dispersées au sein de la glande acineuse normale; le diamètre de ces cellules atteint fréquemment 50$^{\mu}$ et celui de leur noyau 15 à 25$^{\mu}$. Leur cytoplasme est homogène, très finement granuleux; dans quelques cas, il présente un aspect hyalin, paraissant indiquer un début de dégénérescence. Le noyau contient, en son centre, un bloc fortement coloré, d'où partent quelques fines travées chromatiniennes; mais la presque totalité de la chromatine est répartie à la périphérie du noyau, où elle se dispose sous forme de minces filaments parallèles, allongés en direction radiale.

Dans le suc nucléaire existent de petits corpuscules éosinophiles, à forme souvent cristalline; ces éléments ne présentent pas la réaction nucléale de Feulgen. Les cellules hyper-

---

([2]) L. Jackson, *J. infect. dis.*, 26, 1920, p. 347; R. Cole et A. G. Kuttner, *J. exp. Med.*, 44, 1926, p. 855; A. G. Kuttner, *J. exp. Med.*, 46, 1927, p. 935; J. M. Thompson, *J. infect. dis.*, 50, 1932, p. 162 et 58, 1936, p. 59; E. J. Rector et L. E. Rector, *Am. J. Pathol.*, 10, 1934, p. 629; S. Farber et B. S. Wolbach, *Am. J. Pathol.*, 3, 1932, p. 123; A. G. Kuttner et Shao-Hsun-Wang, *J. exp. Med.*, 60, 1934, p. 773.

trophiées, qui constituent ces lésions, paraissent dériver des cellules épithéliales de la glande acineuse et l'altération semble s'étendre progressivement aux cellules voisines (des cellules acineuses normales sont fréquemment englobées au sein de ces plages). Il existe toujours, dans ces lésions, des capillaires fortement dilatés. Il n'y a, autour ou à l'intérieur des plages, ni bactéries, ni infiltration leucocytaire. Les dimensions des plages varient entre 60 et 500$^{\mu}$.

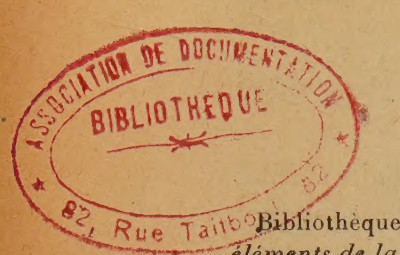
Ces lésions sont strictement localisées aux glandes sous-maxillaires. Elles sont présentes chez 7 des 63 Mulots étudiés; ces 7 animaux sont des adultes et comprennent 6 ♂ et 1 ♀. L'étude histologique indique que ces lésions pluricellulaires ne dérivent vraisemblablement pas des altérations unicellulaires décrites ci-dessus; leur origine et leur nature n'ont pu être établies; il se peut que ces lésions soient également provoquées par un virus.

En outre, chez un Mulot mâle capturé en décembre 1938, la glande acineuse de la sous-maxillaire est entrée en prolifération intense : en tous les points de la glande, on observe des karyokinèses, dont certaines paraissent normales, d'autres atypiques; l'origine de cette multiplication cellulaire n'a pu être déterminée.

Des recherches expérimentales sont en cours, pour étudier si les lésions que nous venons de décrire sont transmissibles, et essayer de déterminer si elles sont dues ou non à l'action d'un virus.

La séance est levée à 16^{h}.

L. B.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages présentés pendant les séances de février 1944.

Bibliothèque d'éducation par la science publiée sous la direction de M. Émile Borel. *Les éléments de la chimie*, par Georges Champetier. Paris, Albin Michel, 1943; 1 vol. 19^{cm},5.

Le Chanoine Henri Colin (1880-1943). *Compte rendu de la séance académique* consacrée à sa mémoire le 28 juillet 1943 au Palais des Académies à Bruxelles et organisée par l'Institut belge pour l'amélioration de la betterave, la Société technique et chimique de sucrerie de Belgique et la Raffinerie tirlemontoise, sous la présidence de M. Lucien Beauduin. Renaix, Imprimerie Leherte-Delcour, 1943; 1 fasc. 26^{cm}.

Que sais-je? *Le café*, par Auguste Chevalier. Paris, Presses universitaires de France, 1944; 1 vol. 17^{cm},5.

L'alimentation en période de rationnement. Que manger? Édité par le Ministère de l'agriculture et du ravitaillement avec la collaboration des Services techniques de la propagande. Paris, Bureau central des Recherches, s. d.; 1 fasc. 24^{cm}.

Savoir en histoire naturelle. Vol. XIII. *Formulaire technique du géologue. Ce qu'il faut savoir sur l'Enseignement, l'Observation sur le terrain, la Récolte, l'Étude et la Conservation des Roches et des Fossiles*, par Raymond Furon. Paris, Paul Lechevalier, 1943; 1 vol. 19^{cm} (présenté par M. A. Chevalier).

Savoir en histoire naturelle. Vol. XIV. *Ce qu'il faut savoir sur la vie de l'Insecte. Physiologie et Biologie*, par Rémy Chauvin. Paris, Paul Lechevalier, 1943; 1 vol. 19^{cm} (présenté par M. A. Chevalier).

Savoir en histoire naturelle. Vol. XV. *Ce qu'il faut savoir des Vers à soie. Leur élevage*, par Gaston Portevin. Paris, Paul Lechevalier, 1943; 1 vol. 19^{cm} (présenté par M. A. Chevalier).

Annuaire pour l'an 1944, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1944; 1 vol. 19^{cm} (présenté par M. Fabry).

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1944.

De la Mécanique ondulatoire à la théorie du noyau. Tome I, par Louis de Broglie. Paris, Hermann et Cie, 1943; 1 vol. 25^{cm}.

Critique et géologie. Contribution à l'histoire des sciences de la Terre (1882-1942). Tome premier, par Emmanuel de Margerie. Paris, Librairie Armand Colin, 1943; 1 vol. 28^{cm},5.

Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France. Tome 66. Deuxième série. Paris, Gauthier-Villars, 1943; 1 vol. 28^{cm},5.